



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## ORGANIC REACTIVITY

ТОМ IV VOL.

ВЫП. 3 (13) ISSUE

Сентябрь 1967 September

ТАРТУ ★ TARTU

**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ IV VOL.**

**ВЫП. 3 (13) ISSUE**

**Сентябрь 1967 September**

**ТАРТУ ★ TARTU**

# СОДЕРЖАНИЕ

## I. Эффекты строения

стр.

Н.Н. Зацепина, Ю.Л. Каминский, И.Ф. Тупицын, Изотопный обмен водорода в пятичленных ароматических гетероциклах. I. Бензазолы и их 2-метильные производные. . . . .	433
Т.Д. Соколова, С.В. Богатков, Ю.Ф. Малина, Б.В. Унковский, Е.М. Черкасова. Основность производных пиперидина и передача полярных эффектов через пиперидиновый цикл. II. . . . .	445
Л.М. Литвиненко, В.А. Дадали, Л.В. Савченко, К вопросу о природе положительного мостикового эффекта. . . . .	459
А.И. Тальвик, В.Г. Тимотхеус, Х.Р. Тимотхеус. Зависимость кислотности нитроалканов от их строения. . . . .	478
А.И. Тальвик, А.Э. Пихл. Зависимость кинетической кислотности моонитроалканов от их строения. . . . .	494
Т.Н. Быховская, О.Н. Власов. Исследование кинетики щелочного гидролиза моноклорзамещенных производных симм. триазина. . . . .	510
В.А. Брень, Е.Н. Малышева, В.И. Минкин. Основность и строение азометинов и их структурных аналогов. II. Влияние заместителей в анилиновом ядре на основность ароматических азометинов. . . . .	523
Л.А. Май. О физическом содержании тафтовых индукционных констант заместителей. . . . .	535
А.А. Туровский, Р.В. Кучер. О расчетах свободных энергий разрыва связей и применении их для оценки свободных энергий активации радикальных реакций. . . . .	557

- В.М. М а р е м я э. Полярографическое восстановление арилтозилатов в апротонных растворителях. . . . . 573
- Л.И. Л а г у т с к а я, В.А. Д а д а л и, К вопросу о полярографическом окислении замещенных анилинов. . . . . 588
- Л.В. К л а р к. Кинетика декарбоксилирования салициловой и метоксиуксусной кислот в жидкой фазе (на английском языке). . . . . 599
- А.В. Ф и н к е л ь ш т е й н, В.В. И в а н о в. Спектры поглощения и реакционная способность некоторых ароматических соединений. XIV. Влияние температуры на корреляцию между сольфатохромным эффектом и константами скорости гидрирования производных бензальдегида. 605

## II. Механизмы реакций

- А.Б. У з и е н к о, А.А. Я с н и к о в. О механизме гидролиза амидной группы в N-бензилникотинамиде. . . 616
- С.С. Г и т и с, А.Я. К а м и н с к и й, А.И. Г л а з, Э.Н. К о з и н а. О кинетике разложения водой продуктов присоединения алкоколятов к 2,4,6-тринитроанизолу. . . . . 625

## III. Эффекты среды

- М.И. Т е р е х о в а, Э.С. П е т р о в, А.И. Ш а т е н - ш т е й н. О влиянии металла и растворителя на реакционную способность анионрадикалов ароматических углеводов. . . . . 638
- Н.К. Д а н и л о в а, С.М. Ш е й н. Влияние природы и состава растворителя на константы скорости реакций ароматических хлорпроизводных с пиперидином. . . . . 649
- А.Ф. П о п о в, В.И. Т о к а р е в, Л.М. Л и т в и н е н - к о, А.И. Т о р я н и к. Влияние растворителя на скорости сольволиза галоидангидридов арилсульфокислот. . . . . 658



Ю.Л. Х а л д н а, Х.И. К у у р а, Л.Э.-И. Э р р е л и н е.	стр.
Исследование основности и гидратации хлорацетона. .	678
Исправление ошибки. . . . .	695

# CONTENTS

## I. Structural Effects

pp.  
(Summaries)

N.N. Z a t z e p i n a, Yu. L. K a m i n s k y, I. F. T u p i z i n. Hydrogen Isotopic Exchange in Five Membered Aromatic Heterocycles. I. Benzazoles and Its 2-Methyl Derivatives. . . . .	444
T.D. S o k o l o v a, S.V. B o g a t k o v, Ju. F. M a l i n a, B.V. U n k o v s k y, E.M. C h e r k a s o v a. Basicity of Piperidine Derivatives and Transmission, of Polar Effects through Piperidine Ring. II. . . . .	456
L.M. L i t v i n e n k o, V.A. D a d a l i, L.V. S a v c h e n k o. To the Problem of the Positiv Bridge Effect Nature. . . . .	476
A. T a l v i k, V. T i m o t h e u s, H. T i m o t h e u s, Effect of Structure of the Mononitroalkanes on Their Acidity. . . . .	493
A. T a l v i k, A. P i h l. Effect of Structure of the Mononitroalkanes on Their Kinetic Acidity. . . . .	509
T.N. B i c h o v s k a y a, O.N. V l a s o v. Investigation of the Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of Monochlorosubstituted Derivatives of S-Triazine. . . . .	522
V.A. B r e n, E.N. M a l y s h e v a, V.I. M i n k i n. Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. II. The Influence of Aniline Substituents on the Basicity of Aromatic Azomethines. . . . .	534
L. M a y. Concerning the Physical Contents of the Polar Constants of Taft. . . . .	555
A.A. T o u r o v s k y, R.V. K o u c h e r. Bond Free Energy Calculations and Application to Estimate the Activation Free Energy of Radical Reactions. . . . .	572

V.M. M a r e m ā e. The Polarographic Reduction of Aryltosylates in Aprotic Solvents. . . . .	587
L.I. L a g u t s k a y a, V.A. D a d a l i. To the Problem of Polarographical Oxidation of Substituted Anilines. . . . .	598
L.W. C l a r k. The Kinetics of the Liquid Phase Decarboxylation of Salicylic Acid and Methoxy - acetic Acid. . . . .	599
A.V. F i n k e l s t e i n, V.V. I v a n o v. Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. XIV. The Temperature Influence in the Correlation between the Values of the Solvatochromic Effect and the Rate Constants of Catalytic Hydrogenisation of Derivatives of Benzaldehyde. . . . .	614

## II. Reaction Mechanisms

A.B. U s i e n k o, A.A. Y a s n i k o v. On the mechanism of Hydrolysis of the Amide Group in N-Benzyl-nicotinamide. . . . .	624
S.S. G i t i s, A.J. K a m i n s k i, A.J. G l a z Z.A. K o z i n a. The Kinetics of Water Decomposition of Alkoxide Adducts to 2,4,6-Trinitro-anisole. . . . .	637

## III. Solvent Effects

M.I. T e r e k h o v a, E.S. P e t r o v, A.I. S h a t e n s h t e i n, Effect of Metal and Solvent on the Reactivity of the Aromatic Radical Anions. . . . .	647
N.K. D a n i l o v a, C.M. S h e i n. Influence of the Nature and the Composition of the Solvent on the Rate Coefficients of ortho-and para-Substituted Chlorobenzenes with Piperidine. . . . .	656

- A.F. P o p o v, V.I. T o k a r e v, L.M. L i t v i n e n -  
 k o, A.I. T o r i a n i k. Solvent Influence on  
 Solvolysis Rates of Haloidanhydrides of Arylsulponic  
 Acids. . . . . 676
- Ü.L. H a l d n a, H.J. K u u r a, L.E.-J. E r r e l i n e.  
 Chloroacetone in Sulfuric Acid-Water Mixtures. . . . 693

# ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В ПЯТИЧЛЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛАХ

## 1. Бензазолы и их 2-метильные производные

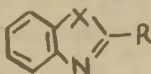
Н.Н.Зацепина, Д.Л.Каминский, И.Ф.Тупицын

Государственный институт прикладной химии, Ленинград.

Поступило 21 июня 1967г.

Ранее были исследованы реакции основного водородного обмена алифатических ( $\text{CH}_3$ - группа) и ароматических  $\text{CH}$ -связей в шестичленных азотистых гетероциклах /1/ и замещенных бензолах /2/. Установлены корреляционные соотношения между константами скорости обмена и различными характеристиками электронной структуры молекул; показано, что при переходе от щелочной среды к нейтральной наблюдаемые закономерности обменного процесса могут осложняться вследствие протонирования основного субстрата молекулой растворителя (см. также /3/).

Настоящая работа посвящена изучению реакции изотопного обмена ряда незамещенных бензазолов и их 2-метильных производных.



$X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{NH}, \text{NCH}_3$ .

$R = \text{H}, \text{CH}_3$ .

I

Цель исследования - выяснение особенностей электронного влияния гетероатомных групп  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{Se}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{NCH}_3$  в пятичленных ароматических системах, содержащих в качестве второго гетероатома пиридиновый азот.

Кинетика реакции изотопного обмена изучена в двух рядах: этаноле ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ) и спиртовом растворе этилата калия



(0,57 в  $C_2H_5OK + C_2H_5OD$ ). Хотя дейтеробмен некоторых из выбранных соединений уже изучался ранее /4-6/, имеющиеся данные либо относятся к несопоставимым условиям эксперимента, либо носят полуколичественный характер.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ПМР-спектроскопии показано, что в условиях эксперимента незамещенные бензазолы обменивают только атомы водорода, занимающие положение 2; в случае 2-метильных производных в обмен вступают атомы водорода метильных групп. Условия и результаты опытов по обмену приведены в табл. I и 2.

Как видно из табл. I, в спиртовом растворе этилата калия константы скорости обмена уменьшаются в ряду:

2-метилбензселеназол > 2-метилбензоксазол > 2-метилбензтиазол > 2-метилхинолин > 1,2-диметилбензимидазол.

Поскольку формально 2-метилбензазолы можно рассматривать как производные 2-метилхинолина, в котором виниленовая группа  $-CH=CH-$  замещена соответствующим гетероатомом, изменение величины  $K/K_0$  ( $K_0$  - константа скорости обмена 2-метилхинолина) характеризует влияние второго гетероатома на скорость обмена. Полученные данные свидетельствуют о том, что в реакции изотопного обмена гетероатомы  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-Se-$  активируют, а группа  $N-CH_3$  дезактивирует метильную группу. Сходное влияние гетероатомов  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $NCH_3$  было обнаружено и в некоторых химических реакциях 2-алкилбензазолов /7,8/.

При корреляционной обработке результатов кинетических измерений использованы наборы  $\sigma^-$  - и  $\sigma^+$ -постоянных Гамметта. Первый набор значений  $\sigma^-$  определен по константам ионизации в воде  $\alpha$ -тиофен-,  $\alpha$ -фуран-,  $\alpha$ -пирролкарбоновых кислот /9/.

Нуклеофильные  $\sigma^-$ -постоянные для бензазольных систем не были известны и рассчитаны в настоящей работе из стандартной реакционной серии - алкоголиза 2-галогидпроизводных

Таблица I

Изотопный обмен бензазолов и их 2-метильных производных в растворе 0,57н  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ .

X	I, R = $\text{CH}_3$							I, R = H			
	$t^\circ\text{C}$	K сек $^{-1}$	$-\lg K$ 50°	$\frac{E}{\text{ккал моль}}$	$\lg A$	$\sigma$	$\sigma^-$	$t^\circ\text{C}$	K сек $^{-1}$	$\frac{E}{\text{ккал моль}}$	$\lg A$
$\text{NCH}_3$	40	$2,4 \cdot 10^{-6}$	5,00	28,5	15,3	$-0,24^a$	1,27	55	$1,1 \cdot 10^{-4}$	25,7	13,2
	55	$2,0 \cdot 10^{-5}$						45	$2,8 \cdot 10^{-5}$		
	70	$1,3 \cdot 10^{-4}$						31	$4,8 \cdot 10^{-6}$		
$\text{CH}=\text{CH}$	40	$9,5 \cdot 10^{-6a}$	4,27	20,8	9,8	0,00	1,33	180	$3 \cdot 10^{-6c}$	-	-
	55	$4,4 \cdot 10^{-5b}$									
	70	$1,9 \cdot 10^{-4b}$									
S	-10	$5,6 \cdot 10^{-6}$	2,40	18,0	9,7	0,72	1,80	0	$3,6 \cdot 10^{-5}$	-	-
	0	$2,1 \cdot 10^{-5}$						10	$1,2 \cdot 10^{-4}$		
	10	$6,5 \cdot 10^{-5}$									
O	-10	$8,2 \cdot 10^{-6}$	2,10	19,1	10,8	1,08	-	-30	$3,6 \cdot 10^{-6}$	18,2	11,0
	0	$3,4 \cdot 10^{-5}$						-20	$1,5 \cdot 10^{-5}$		
	10	$1,1 \cdot 10^{-4}$						-10	$6,3 \cdot 10^{-5}$		
Se	-20	$5,4 \cdot 10^{-6}$	1,66	19,3	11,4	-	-	-10	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-	-
	-10	$2,5 \cdot 10^{-5}$									
	0	$9,0 \cdot 10^{-5}$									

а - принята равной  $\sigma$  - константе NH-группы.

б. - из работы /1/

с - константа скорости дейтерообмена хинолиина -22 $_{11}$ , в 0,6н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OH}$ .

бензазолов в спиртовой среде<sup>x/</sup>.

Как видно из рис. I и 2, удовлетворительная корреляция наблюдается с обоими наборами значений  $\sigma^-$ .

Второй набор ( $\sigma^-$ ) представляется нам более предпочтительным, так как при его использовании дейтерийный обмен 2-метилбензазолов описывается тем же корреляционным уравнением, что и обмен метильных производных шестичленных азотистых гетероциклов и замещенных бензолов /1/. Единая линейная зависимость  $\lg k - \sigma^-$  указывает на существенную роль эффекта прямого полярного сопряжения в механизме активации обменных реакций 2-метилбензазолов.

При рассмотрении данных по обмену незамещенных бензазолов (табл. I) обращает на себя внимание следующее:

1. В отличие от шестичленных азотистых гетероциклов и их N-оксидов подвижность атомов водорода кольца бензазолов заметно выше, чем в метильных группах.

2. Все незамещенные бензазолы вступают в обмен значительно легче, чем хинолин. Причиной этого, по-видимому, является тот факт, что электронное влияние гетероатомов Se, S, O, NCH<sub>3</sub> складывается из отрицательного индуктивного ( $-I$ )-эффекта, положительного ( $+C$ )-эффекта сопряжения, относительный вклад которых неодинаков в случаях, когда реакционным центром является ароматическая или алифатическая CH-связь.

---

x/  $\sigma^-$ -Постоянные для 2-бензотиазолила, 2- и 4-хинолилов рассчитаны по константам скорости реакции соответствующих 2-галогенпроизводных с алкохолями /10, 11/ (значения  $\rho$  взяты из обзора /12/).  $\sigma^-$ -Константа 2-(1-метилбензимидазолила) принята равной  $\sigma^-$ -константе п-нитрогруппы на том основании, что п-нитрохлорбензол и 1-метил-2-хлорбензимидазол реагируют с пиридином с одинаковой скоростью /13/. Ввиду невозможности определения  $\sigma^-$ -постоянных, при корреляционной обработке не рассматривались данные по изотопному обмену 2-метилбензселеназола и 2-метилбензоксазола.

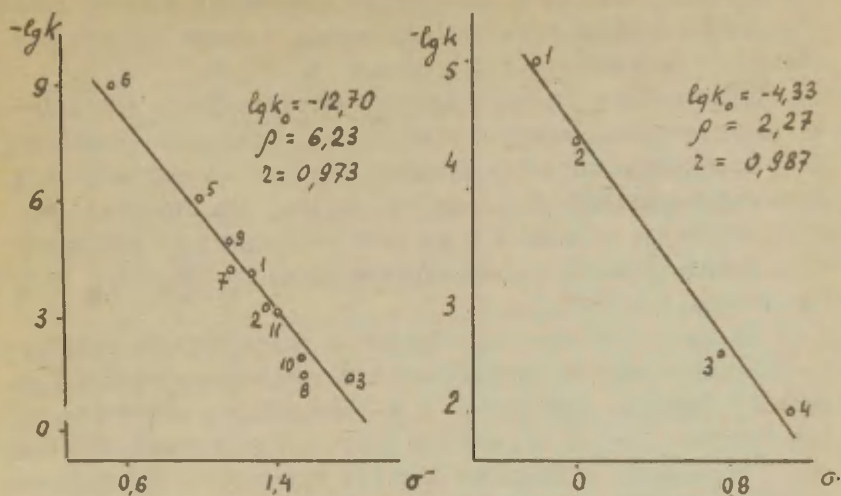


Рис.1. Корреляция констант скоростей дейтериеобмена метильных групп ароматических гетероциклов ( $0,57n$   $C_2H_5OK + C_2H_5OD$ ,  $50^\circ C$ )  $\sigma^-$  и  $\sigma$  - константами.

1- 1,2-диметилбензимидазол ; 2- хинальдин ( $\sigma^- = 1,33$ )  
 3- 2-метилбензотиазол ; 4 - 2-метилбензоксазол ;  
 5-  $\alpha$ -пиколин /1/ ( $\sigma^- = 0,996$  /14/ ) ; 6-  $\beta$ -пиколин /1/ ( $\sigma^- = 0,586$  /14/ ) ; 7-  $\gamma$ -пиколин /1/ ( $\sigma^- = 1,165$  /14/ ) ; 8 - N-окись  $\alpha$ -пиколина /1/ ( $\sigma^- = 1,502$  /14/ ) ; 9 - N-окись  $\beta$ -пиколина /1/ ( $\sigma^- = 1,178$  /14/ ) ; 10- N-окись  $\gamma$ -пиколина /1/ ( $\sigma^- = 1,526$  /14/ ) ; 11 - 4-метилхинолин /2/ ( $\sigma^- = 1,38$ ).

При обмене атомов водорода кольца в механизме активации реакционного центра доминируют индуктивный электронный сдвиг в направлении к гетероатомным группам /15/, тогда как при обмене водорода метильной группы становится ощутимым электронно-донорный эффект  $\pi$ -сопряжения, частично компенсирующий вклады электроно-акцепторных эффектов.

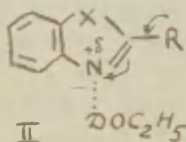
Исследование реакций основного изотопного обмена пятичленных гетероциклов с одним /16/ и более /17/ гетероатома-

ми позволило выявить в этом классе соединений наличие дополнительного электронного взаимодействия в цикле за счет вакантных  $d$ -орбиталей гетероатомов S и Se.

На существование  $d$ -орбитального эффекта, резко усиливающего акцепторные свойства гетероатома, указывает, например, факт скачкообразного возрастания скорости обмена  $d$ -атомов водорода кольца при переходе от фурана, где подобный эффект исключен, к тиюфену и далее к селенофену (в растворе трет.бутилата калия в диметилсульфоксиде  $K_{Se}: K_S: K_O = 750 : 500 : 1$ ) /16/.

Судя по тому, что константы скорости дейтерообмена монотонно убывают в ряду бензоксазол-бензселеназол-бензтиазол (см. табл.1), эффект  $d\pi$ -или  $d,\sigma$ -сопряжения в бензазолах не существен. Вопрос о причинах столь резко выраженных различий в проявлении указанного эффекта нуждается в дополнительном изучении.

Как видно из данных табл.1 и 2, переход от щелочной среды ( $C_2H_5OK + C_2H_5OD$ ) к нейтральной ( $C_2H_5OD$ ) сопровождается не только заметным понижением скорости изотопного обмена, но и нарушением порядка относительной реакционной способности бензазолов: 2-метилбензимидазол  $\approx$  1,2-диметилбензимидазол > 2-метилхинолин > 2-метилбензселеназол  $\approx$  2-метилбензтиазол  $\approx$  2-метилбензоксазол (табл.2); бензимидазол > бензтиазол > бензоксазол (табл.2). Наблюдаемые последовательности противоположны тем, которые найдены при обмене в этанольном растворе этилата калия. Они не согласуются с нормальными проявлениями электронных эффектов гетероатомных групп и свидетельствуют об осложненном характере обменного процесса. Результаты могут быть объяснены, если учесть, что в нейтральном спирте в обмен вступают не только свободные основания, но и протонированные комплексы типа II (в пределе - ионы бензазолия) /1,3,19/.



Исходя из предположения, что вероятность образования последних растет по мере усиления основных свойств гетероароматических молекул, мы измерили константы ионизации рассматри-



Таблица II

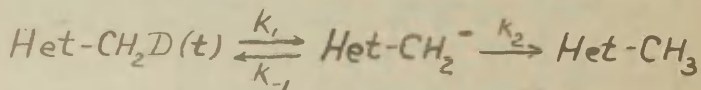
Изотопный обмен бензазолов и их 2-метильных производных в  $C_2H_5OD$ .

X	I, R = CH <sub>3</sub>					I, R = H				
	t °C	K сек <sup>-1</sup>	E ккал моль	lg A	pKa (H <sub>2</sub> O)	t °C	K сек <sup>-1</sup>	E ккал моль	lg A	pKa (H <sub>2</sub> O)
NH	110	5,5.10 <sup>-6</sup>	21,5	7,00	6,19 /18/	50	5,5.10 <sup>-6</sup>	22,6	10,0	5,53/18/
	130	2,3.10 <sup>-5</sup>				65	2,7.10 <sup>-5</sup>			
	145	5,8.10 <sup>-5</sup>				80	1,1.10 <sup>-4</sup>			
NCH <sub>3</sub>	110	8,3.10 <sup>-6</sup>	14,5	3,21	-	35	3,5.10 <sup>-6</sup>	22,4	10,5	5,57 /18/
	130	2,0.10 <sup>-5</sup>				50	2,1.10 <sup>-5</sup>			
	145	4,2.10 <sup>-5</sup>				65	9,5.10 <sup>-5</sup>			
CH=CH	140	7,8.10 <sup>-6</sup>	24,2	7,70	5,72 /1/	180°	нет обмена	-	-	4,87 /18/
	160	3,1.10 <sup>-5</sup>								
	170	5,8.10 <sup>-5</sup>								
S	180	1,2.10 <sup>-5</sup>	-	-	2,21	80	3,4.10 <sup>-6</sup>	16,7	4,88	1,41
						95	9,5.10 <sup>-6</sup>			
						110	2,2.10 <sup>-5</sup>			
O	180	6.2.10 <sup>-6</sup>	-	-	0,99	95	1,6.10 <sup>-6</sup>	17,0	4,30	0,5
						110	4,6.10 <sup>-6</sup>			
						130	1,2.10 <sup>-5</sup>			
Se	180	2,1.10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-

васмой серии бензазолов и установили симбатность в изменении величин  $\lg k$  и  $pK_a$  (см. табл. I и 2). Такой характер зависимости показывает, что для реакционной способности бензазолов в нейтральной среде фактор основности играет решающую роль; для молекул с относительно высокими значениями  $pK_a$  (бензимидазол, метилбензимидазолы, 2-метилхинолин) активация положения 2 за счет появления дополнительного (+)-заряда на гетероатоме азота в комплексе II заметно превосходит различия в электронных эффектах гетероатомов -O, -S-, -Se- в молекулах, основные свойства которых выражены значительно слабее.

Рассмотренные выше особенности механизма отражаются на ходе изменения параметров активации. Вопреки обычно наблюдаемому при каталитических процессах понижению энергии активации катализ реакции обмена бензазолов этилатом калия обусловлен исключительно ростом предэкспоненциального фактора, компенсирующего одновременное возрастание энергии активации (см. табл. I и 2). Ситуация аналогична той, которая была обнаружена при изучении водородного обмена шестичленных азотистых гетероциклов /1/.

Проведенные нами измерения кинетического изотопного эффекта (КИЭ) при основном обмене 2-метилбензоксазола - $2D$  ( $t$ ) ( $K_D/K_t = 2,9$  при  $10^0$ ) и бензтиазола - $2D$  ( $t$ ) ( $K_D/K_t = 1,1$  при  $10^0$ ) позволяют обсудить вопрос о различиях в строении переходного состояния реакции обмена ароматических и алифатических СН-связей бензазолов. Ранее было установлено /2, 20, 21/, что механизм основного дейтерообмена метилзамещенных ароматических соединений соответствует схеме:



Соотношение между численными значениями констант  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$ , определяющее измеряемую величину КИЭ, зависит от таких факторов, как электронное строение молекул-участников реакции и промежуточного карбаниона, а также от протофильных свойств среды. Высокая величина КИЭ, наблюдаемого при обмене 2-метилбензоксазола, указывает на то, что промежуточно возникающий

карбанион сравнительно устойчив: скорость его образования ( $K_1$ ) является медленной стадией реакции. Резкое понижение величины КИЭ, наблюдаемое при обмене бензтиазола, по-видимому, обусловлено эффектом "внутреннего возврата" ( $k_{-1} \rightarrow k_2$ ) /20/. Хотя при этом численное значение константы  $k_1$ , несомненно остается меньше, чем значение констант  $k_{-1}$  и  $k_2$ , скорость реакции изотопного обмена ароматических СН-связей в значительной мере лимитируется процессом диффузии молекул растворителя ( $C_2H_5OD$  ( $\pm$ )) из зоны реакции. Отмеченная особенность механизма обмена ароматических СН-связей, вероятно, представляет довольно общее явление. Аналогичные результаты недавно были получены при изучении обменных реакций фтор - ароматических и гетероароматических соединений: изотопный обмен м-дифторбензола -  $2D(\pm)$  (0,6 и  $CH_3OK + CH_3OH$ ,  $85^\circ C$ ) /2/, N-окиси пиридина -  $2D(\pm)$  (0,6 и  $CH_3OK + CH_3OH$ ,  $55^\circ C$ ) и подметилата пиридина -  $2D(\pm)$  (0,1 и  $Et_3M + CH_3OH$ ,  $55^\circ C$ ) практически не сопровождается КИЭ <sup>х/</sup>.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все исходные вещества и растворители были тщательно очищены и обладали константами, соответствующими литературным данным.

Кинетические измерения выполнены в реакции "прямого обмена" (донор дейтерия - растворитель). При определении КИЭ  $D(\pm)$  - производные обменивали с растворителем нормального изотопного состава. Методика проведения обменной реакции описана ранее /1/.

Содержание дейтерия определялось методом низковольтовой масс-спектрометрии, активность трития измерялась в растворе жидкого сцинтиллятора /22/. Константы ионизации бензазолов и их 2-метильных производных определены при комнатной температуре спектрофотометрическим методом /23/. В связи с неустойчивостью бензоксазола и 2-метилбензоксазола в кислых средах при расчетах  $pK_a$  использовались значения оптических плотностей, полученные экстраполяцией к нулю времени.

х/ Исследования изотопного обмена хинолина 2-д и изотопных эффектов при обмене N-окиси и подметилата пиридина выполнены совместно с А.В.Кировой.

## ВЫВОДЫ

1. На основании результатов сравнительного изучения кинетики спиртового дейтериеобмена в ряду незамещенных бензазолов и их 2- метильных производных выяснены некоторые особенности электронных влияний гетероатомов O, S, Se, NH, NCH<sub>3</sub> на подвижность водорода алифатических и ароматических C-H связей.

2. Наличие линейной зависимости  $\lg k - \sigma^-$  для реакции изотопного обмена в растворе этилата калия отражает повышенную роль эффекта прямого полярного сопряжения в механизме активации метильных групп.

3. Дейтериеобмен бензазолов и их 2-метильных производных в чистом спирте осложнен процессом протонирования гетероатома азота.

4. Монотонное уменьшение констант скорости обмена в ряду бензоксазол- бензселеназол- бензтиазол указывает на несущественную роль d-орбитальных эффектов в изучаемой реакции.

5. Различия в измеренных величинах КИЗ при обмене ароматических и алифатических C-H -связей рассматриваются как свидетельство изменения характера стадии, лимитирующей общую скорость процесса (ионизация C-H- связи в первом случае и диффузия молекулы растворителя из зоны реакции во втором ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, *ЖОХ*, 33, 2705 (1963) 34, 4067, 4073 (1964).
2. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, *Isotopenpraxis*, 3, N3, N7 (1967).
3. А.И.Латенштейн, Е.Н.Звягинцева, ДАН СССР, 117, 852 (1957).
4. Т.И.Абрамович, И.П.Грагеров, В.В.Перекалин, ДАН СССР, 121, 295 (1958).
5. M.Foa et al., *Boll.Sci.Fac.Chim.Ind.Bologna*, 23, 225 (1965).
6. H.A.Staab et al., *Ann.*, 695, 55 (1966).
7. S.Skraup, *Ber.*, 59, 1007 (1926).
8. P.Mastagli et al., *C.r.*, 252, 3782 (1961).
9. G.B.Barlin, D.D.Perrin, *Quart.Rev.*, 20, 75 (1966).

10. G.Illuminati in "Advances in Heterocyclic Chemistry", ed. A.R.Katritzky, 4, 285 (1965).
11. P.E.Todesco, Boll.Sci.Fac.Chim.Ind.Bologna, 23, 107 (1965).
12. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, Реакционная способность органических соединений, 3, (4), 45 (1966).
13. A.Ricei, P.Vivarelli, Boll.Sci.Fac.Chim.Ind.Bologna, 23, 409 (1965)
14. M.Liveris, J.Miller, J.Chem.Soc., 1963, 3486.
15. Ю.И.Раннева, А.И.Шатенштейн. Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, т.1, стр.136.
16. А.И.Шатенштейн и др. ДАН СССР, 168, 364 (1966).
17. R.A.Olofson et al., J.Am.Chem.Soc., 88, 4263, 4265 (1966).
18. Физические методы в химии тетрациклических соединений, под ред. А.Катрицкого, Изд. "Химия", 1966, гл.1.
19. T.M.Harris, J.C.Randall, Chem.and Ind., 1965, 1728.
20. Д.Крам. Основы химии карбанионов, Изд. "Мир", 1967, гл.1.
21. A.Streitwieser et al, J.Am.Chem.Soc., 84, 251 (1962).
22. В.М.Гаврилов, П.А.Тишкин, Сб.трудов ГИПХ, № 45, 88 (1960)
23. А.Альберт, Е.Серпент, Константы ионизации кислот и оснований, Изд. "Химия", 1964, гл. 4.

УДК 541. 123. 52: 577. 77.



# Hydrogen Isotopic Exchange in Five Membered Aromatic Heterocycles. I. Benzazoles and Its 2-Methyl Derivatives.

N.N.Zatsepina, Yu.L.Kaminsky, I.F.Tupizin

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received June 21, 1967.

## S u m m a r y

1. The kinetic of hydrogen isotopic exchange in benzazoles and its 2-methyl derivatives have been studied in ethanol-D<sub>4</sub> and 0,57 N ethanolic potassium ethoxide ( Results obtained see tables I, II ). Some peculiarities of heteroatom influence on the acidity of aromatic and aliphatic C-H- bonds are elucidated.

2. The presence of  $\lg k - \sigma^-$  linear relationship for the isotopic exchange in ethanolic ethoxide solution reflects a significant role of the resonance interaction in activation of methyl groups.

3. Deuterium exchange of benzazoles and its 2-methyl derivatives in pure ethanol is complicated with the pyridine-like nitrogen protonation.

4. Monotonous decreasing of exchange rate constants in the series benzoxazole- benzoselenazole- benzothiazole indicates d-orbital effects to be unessential in the reaction studied.

5. The differences in measured values of the kinetic isotopic effects when aliphatic and aromatic C-H-bond is exchanged, are considered to be indicative of limited stage alteration (C-H-bond ionisation in the first instance and solvent molecule diffusion from reaction zone in the second one ).

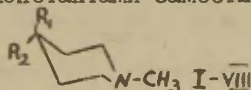
# ОСНОВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА И ПЕРЕДАЧА ПОЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ ЧЕРЕЗ ПИПЕРИДИНОВЫЙ ЦИКЛ. II.

Т.Д.Соколова, С.В.Богатков, Ю.Ф.Малина, Б.В.Унковский,  
Е.М.Черкасова.

Московский институт тонкой химической технологии им.  
М.В.Ломоносова.

Поступило 24 июня 1967 г.

В предыдущей работе <sup>1</sup> нами была изучена основность ряда 4,4-дизамещенных пиперидинов типа I-VIII в безводном метиловом спирте и установлена корреляция между  $pK_a$  и индукционными константами заместителей  $\sigma^*$ .

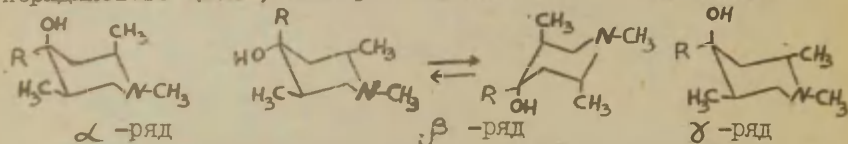


$R_1, R_2 = H, OH, \text{ и } C, C_2H_5, C_6H_5, CH \equiv C,$   
 $CH_3CO, CH_3OOC.$

Была обнаружена также зависимость основности исследованных соединений от пространственной ориентации заместителей в преимущественной конформации — точки, соответствовавшие соединениям с экваториальными и аксиальными OH-группами, располагались на двух параллельных корреляционных прямых. Такая зависимость могла объясняться либо различием в ориентации гидроксильного диполя относительно реакционного центра /атома азота/ и соответственно различием в электростатическом взаимодействии между ними <sup>2</sup>, либо возникновением внутримолекулярной водородной связи с участием молекулы растворителя <sup>3,4</sup>. Для выбора между этими возможностями был необходим дополнительный экспериментальный материал, в связи с чем мы предприняли исследование основности пиперидинов I-VIII в нитробензоле, не способном к образованию водородных связей указанного типа и к специфической сольватации <sup>5</sup>.

Для дальнейшего исследования взаимосвязи функциональных производных пиперидина между строением и основностью нами была также исследована основность геометрических изомеров 4,4-дизамещенных I,2,5-триметилпиперидинов /IX-XVI/, отличающихся ориентацией заместителей R и OH, а также метильных групп при

C<sub>2</sub> и C<sub>5</sub>-атомах пиперидинового цикла. Пространственное строение большинства исследовавшихся соединений было установлено в работах 6,7, в соответствии с которыми они относятся к трем конфигуративным рядам  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и имеют структуры, приведенные ниже<sup>x/</sup>. У некоторых соединений  $\beta$ -ряда возможна конверсия пиперидинового цикла, маловероятная для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомеров.



К началу настоящей работы связь между основностью и пространственным строением замещенных пиперидинов была обсуждена в ряде работ 2,8,9, но в связи с ограниченным количеством исследованных соединений не было возможности сделать какие-либо обобщения.

#### Экспериментальная часть.

Все изучавшиеся соединения /I-XVI/ были получены по описанным ранее методикам<sup>10</sup>. Основность в метиловом спирте и нитробензоле определялась методом потенциометрического титрования, как описано в 1,5,11, и характеризовалась в метиловом спирте величиной  $pK_a$ , а в нитробензоле — величиной  $E_g K'_B$ , где  $K'_B$  — относительная константа основности, показывающая, во сколько раз основность исследуемого вещества отличается от основности стандартного вещества/в нашем исследовании — триэтиламин/, для которого принято  $K'_B = 1$ . Результаты приведены в табл. I, 2.

#### Обсуждение результатов.

Критерием определяющего влияния полярных эффектов заместителей на основность и отсутствия существенных пространственных и сольватационных эффектов является соблюдение корреляции Тафта между  $pK_a/E_g K'_B$  и индукционными константами заместителей  $\sigma^*$ <sup>12</sup>. Для оценки влияния  $R_1$  и  $R_2$  на ос-

<sup>x/</sup> Пространственное расположение CH<sub>3</sub>-групп у соединений  $\alpha$ -ряда, имеющих цис-расположение с аксиальной ориентацией одной из них /C<sub>2</sub> или C<sub>5</sub>/, приводится предположительно.

новность пиперидинов I-VII в нитробензоле мы, как и ранее I, исследовали корреляцию между  $\lg K'_B$  и  $G_{R_1R_2C}^*$ , т.е. группа  $R_1R_2C$  рассматривалась как единый заместитель, для которого, согласно Пальму<sup>18</sup>,

$$G_{R_1R_2C}^* = 0.36 / G_{R_1}^* + G_{R_2}^* / - 0.02 G_{R_1}^* \cdot G_{R_2}^* \quad /I/$$

Основность 4,4-дизамещенных пиперидинов вида

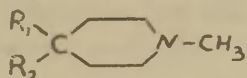


Табл. I.

№№	$R_1R_2C$	$m^{x)}$	$E_{T/2}$ мВ	$-\lg K'_B$	$\Delta V^{x)}$ %	$pK_a^{xx/}$	$G_{R_1R_2C}^{xxx)}$
I	$CH_2$	3	$-406 \pm 2$	$0.71 \pm 0.07$	1.01	7.79	0
II	$NOCH$	5	$-385 \pm 2$	$1.10 \pm 0.07$	0.86	7.29	0.555
III	$/NO//NC/C$	4	$-247 \pm 4$	$3.40 \pm 0.10$	0.71	5.85	1.742
IV	$/NO//C_2H_5/C$	4	$-402 \pm 3$	$0.78 \pm 0.08$	0.66	7.64	0.555
V	$/NO//C_6H_5/C$	3	$-373 \pm 3$	$1.27 \pm 0.08$	0.53	7.44	0.751
VI	$/NO//CH_3CO/C$	3	$-359 \pm 2$	$1.84 \pm 0.07$	0.65	7.00	1.103
VII	$/NO//CH \equiv C/C$	4	$-332 \pm 2$	$1.96 \pm 0.07$	0.71	6.74	1.249
VIII	$C=O$	3	$-227 \pm 1$	$3.74 \pm 0.05$	0.88	6.91	-

$x)/m$  — число определений;  $\Delta V$  — средняя ошибка объемного определения в %.

$xx/$  Значения  $pK_a$  в метиловом спирте взяты из I.

$xxx/$  Значения  $G_{R_1R_2C}^*$  рассчитаны по данным I2, I4.

Из рис. I видно, что корреляция основности с  $G_{R_1R_2C}^*$  для соединений I-VII в нитробензоле соблюдается так же хорошо, как и в метиловом спирте I /см. табл. 3/. При этом точки, отвечающие соединениям IV-VII, имеющим преимущественную конформацию с аксиальной гидроксильной группой, ложатся на одну линию, тогда как точки для II и III, имеющих экваториальные OH-группы, располагаются выше этой прямой /т.е. имеют меньшую основность/ в



среднем на 0.28 единиц  $\rho_{\text{K}_B'}$ . Таким образом, в нитробензоле, также как и в метиловом спирте, наблюдается зависимость основности 4,4-дизамещенных пиперидинов от пространственного расположения заместителей  $R_1$  и  $R_2$ . Это подтверждает электростатическую природу наблюдаемого эффекта, определяемого ориентацией диполей  $R_1$  и  $R_2$  относительно реакционного центра/эффект поля/. Специфическое влияние растворителя, например, образование внутримолекулярных водородных связей<sup>3,4</sup>, по видимому, не играет существенной роли.

Для дальнейшего подтверждения этого вывода нами была исследована основность /в нитробензоле и в метиловом спирте/ геометрических изомеров 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов /IX-XVI/, различающихся пространственной ориентацией функциональных групп  $R$  и  $\text{OH}$  и  $\text{CH}_3$ -групп при  $\text{C}_2$ - и  $\text{C}_5$ -атомах пиперидинового цикла. Из табл.2 видно, что пиперидолы IX-XVI с аксиально расположенной гидроксильной группой/принадлежащие к  $\alpha$ - и  $\delta$ -конфигуративным рядам/ имеют, как правило, большую основность, чем их изомеры с экваториальным гидроксидом / $\beta$ -изомеры/, что отмечалось также на нескольких примерах в<sup>2</sup>. Исключение составляют кетоны XIII $\beta$ -XIV $\beta$ , оказавшиеся более основными, чем их  $\delta$ -изомеры.

Корреляция основности  $\alpha$ - и  $\delta$ -изомеров IX-XVI с индукционными константами  $\sigma_{\text{R}/\text{HO/C}}$  как в метиловом спирте, так и в нитробензоле, выполняется достаточно хорошо /см.рис.2, 3 и табл.3/<sup>х/</sup>. В обоих растворителях значения  $\rho^*$  для 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов IX-XVI в пределах ошибок эксперимента совпадают с  $\rho^*$  для их аналогов I-VII /табл. 3/, однако корреляционные прямые для IX-XVI сдвинуты в сторону большей основности на 0.52 лог.единицы в метиловом спирте и на 0.28 ед. в нитробензоле. Эту разницу можно рассматривать как суммарный результат влияния метильных групп при  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_5$ -атомах пиперидинового цикла; разделить эти влияния пока не представляется возможным. В то же время ни в одном растворителе не обнаружено существенных различий между основностью геометрических изомеров  $\alpha$ - и  $\delta$ -конфигуративных рядов -

Несколько худшие значения  $S$  и  $S_{\rho}$  в нитробензоле связаны с меньшей точностью измерений в подобных растворителях<sup>5</sup>.



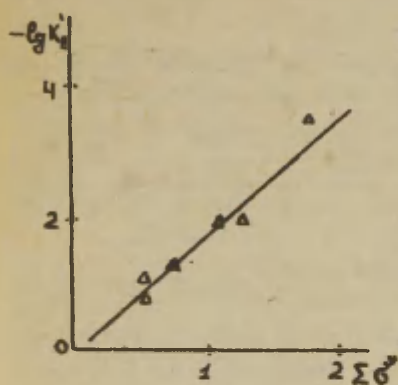


Рис.1.

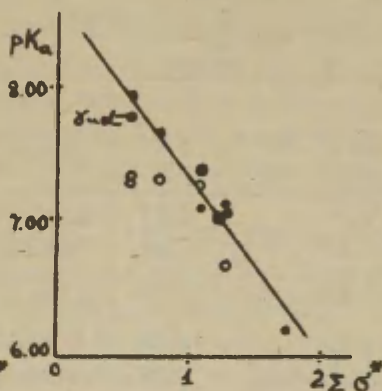


Рис.2.

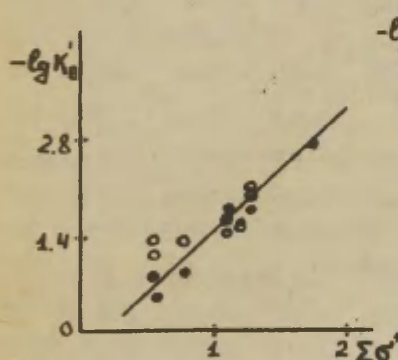


Рис.3.

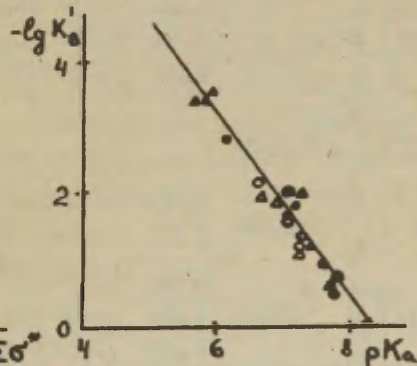


Рис.4.

для всех рисунков

- α-ряд
  - β-ряд
  - γ-ряд
  - △ I-VIII
  - ▲ XII-XX
- IX-XVI

Основность стереоизомерных 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметил-пиперидинов.

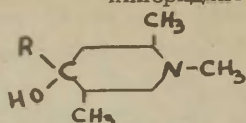


Табл.2.

№	Кон- фиг. ряд	R	В мет.спирте		В нитробензоле		
			$\Delta V$	$pK_a$	$\Delta V$	$E_T/2$ мВ	$-\lg K'_B$
IX	$\beta$	H	1.91	$7.31 \pm 0.02$	0.65	$-379 \pm 2$	$1.17 \pm 0.03$
	$\gamma$		0.96	$7.96 \pm 0.02$		-	
X	$\gamma$	NC	0.58	$6.18 \pm 0.02$	1.24	$-283 \pm 5$	$2.78 \pm 0.08$
XI	$\alpha$	$C_2H_5$	0.22	$7.83 \pm 0.03$	1.32	$-400 \pm 3$	$0.81 \pm 0.05$
	$\beta$		0.76	$7.32 \pm 0.03$	0.68	$-368 \pm 4$	$1.35 \pm 0.07$
	$\gamma$		0.39	$7.82 \pm 0.03$	1.00	$-419 \pm 2$	$0.49 \pm 0.03$
XII	$\beta$	$C_6H_5$	1.15	$7.32 \pm 0.02$	1.34	$-366 \pm 8$	$1.39 \pm 0.14$
	$\gamma$		0.52	$7.69 \pm 0.02$	0.48	$-395 \pm 4$	$0.90 \pm 0.07$
XIII	$\alpha$	$CH_3CO$	0.35	$7.40 \pm 0.02$	0.81	$-350 \pm 1$	$1.66 \pm 0.02$
	$\beta$		0.54	$7.27 \pm 0.02$	0.25	$-361 \pm 3$	$1.47 \pm 0.05$
	$\gamma$		1.06	$7.07 \pm 0.02$	0.41	$-340 \pm 3$	$1.83 \pm 0.05$
XIV	$\beta$	$C_6H_5CO$		-	0.64	$-372 \pm 1$	$1.28 \pm 0.03$
	$\gamma$			-	1.09	$-345 \pm 4$	$1.74 \pm 0.07$
XV	$\beta$	$CH_3OOC$	0.75	$7.05 \pm 0.02$	0.46	$-359 \pm 5$	$1.51 \pm 0.05$
	$\gamma$		1.12	$7.07 \pm 0.02$	0.41	$-355 \pm 5$	$1.58 \pm 0.08$
XVI	$\alpha$	$HC \equiv C$	0.36	$7.07 \pm 0.02$	1.13	$-330 \pm 3$	$2.00 \pm 0.05$
	$\beta$		0.59	$6.69 \pm 0.03$	0.69	$-322 \pm 3$	$2.13 \pm 0.05$
	$\gamma$		0.39	$7.18 \pm 0.03$	0.32	$-342 \pm 3$	$1.78 \pm 0.05$

$x/\Delta V$  -средняя ошибка объемного определения в %; число определений в нитробензоле 3-4, число расчетных точек в мет. спирте 16-18.

— точки, отвечающие этим геометрическим изомерам, располагаются практически на одной прямой, а встречающиеся отклонения не превышают ошибок опыта/см. также табл.3/. Таким образом, определяющим фактором корреляции является конфигурационная однородность  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомеров, имеющих одинаковую конформацию при  $C_4$  с экваториально ориентированными заместителями  $R$ ; отличие же в пространственном расположении одной из  $CH_3$ -групп /при  $C_2$  или  $C_6$ / не играет существенной роли в изученных соединениях, в отличие от данных <sup>2</sup>. Причины различия будут обсуждены позднее/.

Для геометрических изомеров  $IX\beta$ - $XVI\beta$ , в противоположность  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомерам, корреляция основности с индукционными константами заместителей отсутствует/табл.2, рис.2,3/. Наиболее вероятной причиной этого является отсутствие у  $\beta$ -изомеров конформационной однородности. Так, по данным <sup>15</sup>, изомер  $XII\beta/R = C_6H_5$ / и, как мы полагаем, его аналог  $XI\beta/R = C_2H_5$ / вследствие конверсии пиперидинового цикла принимают преимущественную конформацию с экваториальным  $R$  и аксиальными  $OH$  и  $CH_3$ -группами, тогда как  $IX\beta$ ,  $XIII\beta$ - $XV\beta$  не способны к конверсии и имеют аксиально расположенный  $R$  и экваториальную  $OH$ -группу. В то же время  $\beta$ -изомеры кетона  $XIII$  и оксифира  $XV$ , в отличие от  $X$ - $XII$  и  $XVI$ , существуют в растворах в нескольких ротамерных формах, различающихся характером внутримолекулярных водородных связей между геминальными группами <sup>6</sup>, что приводит к отклонению основности этих соединений от линейной корреляции по Тафту.

Сохранение корреляции между основностью и  $\sigma^*$  как для соединений  $I$ - $VII$ , так и для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомеров их  $1,2,5$ -триметилзамещенных аналогов  $IX$ - $XVI$  при переходе от метанола к нитробензолу убедительно доказывает отсутствие заметного специфического влияния растворителя на основность этих соединений.

Этот вывод еще более наглядно иллюстрируется корреляцией между основностью  $I$ - $XVI$  в метиловом спирте и в нитробензоле, показанной на рис.4. Легко видеть, что все исследованные производные пиперидина, независимо от их пространственной структуры /в т.ч. и  $\beta$ -изомеры, не подчиняющиеся корреляции по Тафту/,

а также некоторые третичные амины более простой структуры /XII-XX, см. табл. 4/ располагаются на одной прямой, описываемой уравнением /2/:

$$\lg K_B = I.36K_A - II.33; \quad /2/$$

$$/r = 0.980, S = 0.19/$$

Это подтверждает, что отсутствие корреляции основности и  $\sigma^*$  для  $\beta$ -изомеров IX-XVI является отражением строения молекул этих соединений и не зависит от их взаимодействия с растворителем. Коэффициент 1.36 указывает на несколько больший донорно-принципирующий эффект нитробензола сравнительно с метиловым спиртом.

Полученные нами корреляции /рис. I-3, табл. 3/ позволяют вернуться к вопросу о передаче полярных эффектов заместителей через пиперидиновый цикл, обсуждавшемуся нами ранее <sup>I</sup>. Трансмиссионный коэффициент  $Z^*$ , определяющий степень затухания полярного влияния при передаче через цикл, согласно Пальму и Туулметсу <sup>I3</sup>, выражается уравнением /3/:

$$Z^* = \rho_{x-2}^* / \rho_x^* \quad /3/$$

Величины  $\rho_{x-2}^*$  для основности 4-замещенных пиперидинов, полученные из корреляций /рис. I-3/ методом наименьших квадратов, приведены в табл. 3; значения  $\rho_x^*$  для диссоциации аммониевых ионов в безводном метиловом спирте  $= -2.77 \pm 0.08$  <sup>I</sup>, а в нитробензоле, согласно <sup>I6</sup>,  $= 3.62$ . Последняя величина была уточнена нами на основании определения основности в нитробензоле ряда третичных аминов с известными  $\Sigma \sigma^*$ , с привлечением некоторых результатов <sup>I6</sup> /см. табл. 4/. Из корреляции /рис. 5/ методом наименьших квадратов найдено  $\rho_x^* = 3.77 \pm 0.29$  / $\lg K_0 = 1.29, r = 0.989, S = 0.24$ /. На основании этих данных нами по уравнению /3/ были вычислены значения  $Z^*$  /см. табл. 3/. Можно видеть, что они практически не зависят от растворителя и мало меняются при введении двух метильных групп в пиперидиновое кольцо - для незамещенного кольца среднее  $Z^* = 0.441 \pm 0.008$ , для 2,5-диметилзамещенного -  $0.471 \pm 0.001$ . Соотношение  $Z_{\text{дм}}^* = 2 \cdot 0.36 / 2 = 0.259$  и  $Z_{\text{нр}}^* = Z^* - Z_{\text{дм}}^*$  подтверждает сделанный ранее <sup>I</sup> вывод, что в пиперидиновой системе оба типа передачи полярного эффекта сравнимы по эффективности между собой.

Корреляция основности 4,4-дизамещенных пиперидинов с индукционными константами заместителей.

Табл.3.

Ряд соединений	Р-ритель	$\rho_{x-z}^*$	$\tau$	$S$	$Z^*$	$Z_{np}^*$
4,4-дизамещенные пиперидины /I-UII/	мет. <sup>x/</sup> спирт	-1.20±0.10	0.987	0.07	0.433	0.174
	нитро-бензол	1.69±0.18	0.989	0.11	0.448	0.189
4,4-дизамещенные 1,2,5-триметилпиперидины /IX-XVI, $\alpha$ - и $\delta$ -ряд/	мет. спирт	-1.31±0.11	0.971	0.13	0.472	0.213
	нитро-бензол	1.79±0.15	0.976	0.16	0.474	0.215
То же, только $\delta$ -ряд	нитро-бензол	1.89±0.18	0.982	0.16	0.501	0.242
<sup>x/</sup> данные взяты из I .						

Основность некоторых третичных аминов в нитробензоле.

Табл.4.

№	Соединение	$E_{I/2}^{MB}$	$-\lg K_B'$	$\Sigma \sigma^{*x)}$
I	$C_5H_{10}NCH_3$	$-406 \pm 2$	$0.71 \pm 0.07$	$-0.14$
XVII	$/C_6H_5/_3N$	$-448 \pm 2$	0	$-0.30$
XVIII	$C_6H_5CH_2NC_5H_{10}$	$-554 \pm 2$	$1.95 \pm 0.07$	$+0.075$
XIX	$C_6H_5CH_2N/CH_3/_2$	$-525 \pm 3$	$2.09 \pm 0.08$	$+0.215$
XX	$HC \equiv CH_2NC_5H_{10}^{xx/}$	$-448 \pm 2$	$3.39 \pm 0.10$	$+0.62$
XXI	$HC \equiv CH_2N/C_6H_5/_2^{xx/}$	$-240 \pm 3$	$3.52 \pm 0.12$	$+0.56$
x/ значения $\sigma^*$ взяты из		12,14		
xx/ Величины $E_{I/2}$ взяты из		16		



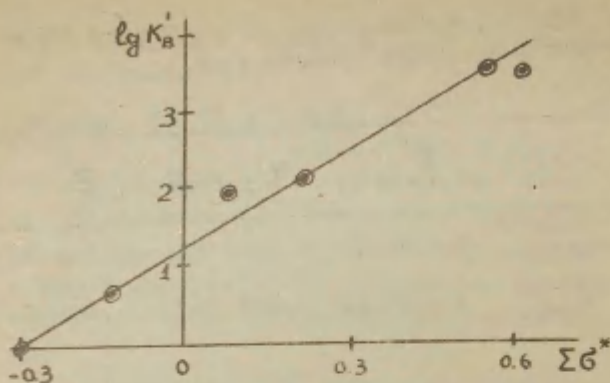


Рис. 5.

### Выводы.

1. Основность 4,4-дизамещенных пиперидинов в нитробензоле коррелируется с индукционными константами заместителей, причем точки, соответствующие соединениям с преимущественным экваториальным расположением OH-группы, отклоняются от корреляции, что, по видимому, объясняется прямым электростатическим взаимодействием OH и азота цикла.

2. В ряду  $\alpha$ - и  $\gamma$ -геометрических изомеров 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов, имеющих однородную конформацию с аксиальными OH-группами, имеет место аналогичная корреляция, при этом наблюдается возрастание основности за счет двух  $\text{CH}_3$ -групп в пиперидиновом кольце. Ориентация  $\text{CH}_3$ -групп не влияет заметно на основность.

3. Для соединений, являющихся конформационно неоднородными вследствие частичной конверсии пиперидинового кольца или наличия нескольких ротамерных форм, отличающихся характером внутримолекулярных водородных связей / $\beta$ -изомеры 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов/, наблюдается нарушение корреляции между основностью и  $\delta^*$ .

4. Трансмиссионный коэффициент  $Z^*$  не зависит от растворителя и мало меняется при замещении атомов водорода в пиперидиновом кольце на метильные группы.

### Литература.

1. Т. Д. Соколова, С. В. Богатков, Ю. Ф. Малина, Б. В. Унковский, Е. М. Черкасова, Этот сборник, 4, вып. I, 68/1967/.
2. Д. В. Соколов, Г. С. Литвиненко, В. Л. Арткин, А. А. Андрусенко, Изв. АН КазССР, Сер. Хим. н., 1965, 73.
3. V. Prelog, O. Häfliger, *Helv. Chim. Acta*, 33, 2021 (1950).
4. J. Sicher, M. Tichý, F. Šipos, M. Svoboda, J. Jonas, *Coll. Czech. chem. comm.*, 29, 1561 (1964).
5. С. В. Богатков, Е. Я. Скобелева, Е. М. Черкасова, *ЖОХ*, 36, 134/1966/.
6. Б. В. Унковский и др., *ЖОХ*, 35, 2540/1963/; *ЖОрХ*, 2, 1148/1966/; *Химия гетероциклических соединений*, 1967/в печати/.
7. Н. С. Простаков, Б. Е. Зайцев, Н. М. Михайлова, Н. Н. Михеева, *ЖОХ*, 34, 465/1964/.
8. N. J. Harper, A. H. Beckett, A. D. J. Balon, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2704.
9. Э. А. Мистрюков, Н. И. Аронова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 789.
10. И. Н. Назаров и др., изв. АН СССР, *ОХН*, 1954, 80; *ЖОХ*, 28, 2746/1958/; 29, 2292/1959/; 31, 108/1961/.
11. Т. И. Рулева, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Т. А. Антонова, *ЖОХ*, 37, 66/1967/.
12. Р. У. Тафт, в кн. "Пространственные эффекты в орг. химии", М., 1960;
13. В. А. Налым, А. В. Туулметс, Этот сборник, I, вып. I, 44/1964/; 2, вып. 2, 125/1965/.
14. В. А. Налым, *Усп. хим.*, 50, 1069/1962/.
15. A. F. Casy, *Tetrahedron*, 22, 2718 (1966).
16. Р. Л. Кругликова, С. В. Васильев, Л. А. Кундряцкова, Г. Р. Калинина, *ЖОХ*, 1967/в печати/.
- 

УДК 547. 823: 543. 257. I.

Basicity of Piperidine Derivatives and Transmission  
of Polar Effects through Piperidine Ring. II

T.D. Sokolova, S.V. Bogatkov. Ju.F. Malina,  
B.V. Unkovsky, E.M. Cherkasova.

Moscow M.V. Lomonosov Institute of Fine  
Chemical Technology.

Received in June 24, 1967

S u m m a r y

The base strength of 4,4 -disubstituted piperidines in methanol solutions was shown in the preceding paper <sup>1</sup> to be correlated with the inductive constants of the substituents. The basicity of these compounds was also found to depend on OH - dipole space orientation in their preferred conformations.

In order to explain these effects the basicity of the mentioned compounds in nitrobenzene and those of the space isomers of number 4,4 - disubstituted 1,2,5 - trimethylpiperidines in methanol and nitrobenzene solutions has been determined.

The pK<sub>a</sub> values of 4,4 - disubstituted piperidines in nitrobenzene solutions was also found to be well correlated with the inductive constants of substituents  $\sigma$  and to depend on preferred conformations of the compounds investigated.

This could be considered as a result of electrostatic nature of the observed effects depending on OH- dipole

space orientation as regards to the reaction center (field effect). The intramolecular H - bonds in the participation of the solvent was shown to be absent. In comparison with 4,4 - disubstituted piperidines the base strength of their stereoisomeric 1,2,5 - trimethyl analogs was found to be increasing due to the effect of two methyl groups in C<sub>2</sub> and C<sub>5</sub> atoms in a piperidine ring.

In the series of space isomers of these compounds having the preferred conformations with axial OH groups (  $\alpha$  - and  $\gamma$  - isomers) and differing only in the space orientation of methyl groups, the pK<sub>a</sub> values in methanol and nitrobenzene solutions were shown to be correlated with the inductive constants of the substituents and independent on the CH<sub>3</sub> - groups relative orientation. The intramolecular hydrogen bond in  $\alpha$  ketols of this series causes the increase of the base strength of the investigated compounds and the deviation from the linear correlation of basicity and the  $\sigma$  values.

In the series of  $\beta$  - isomers the situation was found to be more complicated and the correlation mentioned above is absent.

This difference could be considered as a result of the conformational unsimilarity of  $\beta$  isomers. Due to ring conversion and existence of the conformational equilibria in solutions some  $\beta$  - isomers have the preferred conformations with axial OH - groups.

Other compounds of  $\beta$  - series are not capable of ring conversion, but exist in solutions in several rotamers having the preferred conformations with equatorial OH - groups and differing in the intramolecular hydrogen bonds.

The proportionality of the pKa values in methanol and  $\log K_B$  in nitrobenzene solutions was shown to demonstrate the absence of any specific effects of the solvent.

The polar effects of transmission coefficient in the investigated piperidine systems were found to be independent of the polarity of the solvent and very little modified due to the presence of methyl groups in piperidine ring.

The piperidine systems were shown to be more effective in the transmission of polar effects of the substituents than those in their cyclohexane analogs and aliphatic compounds and this observation is confirmed by the conclusion in the preceding paper<sup>1</sup>.

The basicity study of space isomers of piperidine derivatives show that the differences in their base strength allow configurational and conformational assignments to be made and the methods described should have general application to the isomers of this type.



# К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО МОСТИКОВОГО ЭФФЕКТА

Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Л.В.Савченко

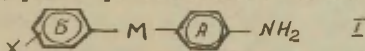
Донецкий государственный университет

Донецкое отделение физико-органической химии института физической химии им.Л.В.Писаржевского АН УССР

Поступило 25 июня 1967 г.

Влияние заместителя на реакционный центр в молекулярных системах убывает с увеличением расстояния между ними, причём уменьшение этого взаимодействия в значительной степени зависит от электронного состояния атомов передающего звена [1]. В насыщенных углеводородных цепях, где электронная проводимость обусловлена индукционным эффектом (и эффектом поля), взаимное влияние атомов затухает экспоненциально вдоль углеродной цепи [2]. В молекулах с сопряженными связями ослабление взаимодействия атомов обычно меньше [3], что связано с существенным влиянием  $\pi$ -электронной поляризуемости на общую электронную проводимость системы.

Особый характер электронной проводимости обнаружен в системах двухядерных ароматических аминов вида:



где два бензольных ядра соединены гетероатомом М с неподделенной парой  $\rho$ -электронов / М - N, O, S, Se/. Хотя введение этих атомов между бензольными ядрами приводит к увеличению расстояния между заместителем и реакционным центром на величину порядка длины связи  $\text{C}_{\text{ар}} - \text{M}$  по сравнению с системой бифенила, это не только не ослабляет, но в некоторых случаях даже несколько усиливает влияние заместителя X на функциональную аминогруппу. В табл. I приведены значения коэффициентов проводимости  $\rho_{\text{отн}}$  [4], характеризующие электронную проводимость молекулярных систем I.

Указанное явление, названное положительным мостиковым эффектом (ПМЭ) и обнаруженное сначала кинетическим методом [5], было затем подтверждено измерениями констант основности и частот валентных колебаний связи N-H аминогруппы [6]. Это даёт основание полагать, что ПМЭ не является лишь сугубо



роду ПМЭ (ср. [9]). Однако, в модельных системах  $\overline{\text{IV}}$  и  $\overline{\text{III}}$  картина внутримолекулярного взаимодействия более проста, что при сопоставлении с системой  $\overline{\text{I}}$  позволяет надеяться на получение дополнительной информации.

В настоящей работе исследован характер передачи влияния заместителя  $\text{R}'\text{CH}_2-$  к реакционному центру и оценена проводимость мостикового атома кислорода в системе  $\text{R}'\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  ( $\overline{\text{IV}}$ ), где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-$ . Последняя является одним из примеров системы  $\overline{\text{II}}$ , когда  $\text{R} = \text{R}'\text{CH}_2-$ , а  $\text{M}$  - атом кислорода. Наличие метиленовой группы здесь удобно потому, что практически исключает все виды взаимодействия между  $\text{R}'$  и  $\text{M}$ , кроме одного индукционного. Заместители  $\text{R}'$  были подобраны с таким расчетом, чтобы интервалы изменений индукционного эффекта группы  $\text{R}'\text{CH}_2-$  в системе  $\overline{\text{IV}}$  и группы  $\text{XC}_6\text{H}_4-$  в системе  $\overline{\text{I}}$  ( $\text{M}$ -кислородный атом) были соизмеримы.

Свойства исследуемой системы оценивались кинетическим (реакция с пикрилхлоридом в бензоле), термодинамическим (измерение констант основности в воде) и спектроскопическим (частоты валентных колебаний связи  $\text{N}-\text{H}$  аминогруппы) методами. Полученные результаты были сопоставлены с ранее опубликованными нашими и литературными данными для аналогичных систем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

#### Методика физико-химических измерений

Кинетические измерения, как и в предыдущих работах [5], были проведены в бензоле при  $25^\circ$ . Выбор электрофильного реагента обоснован в работе [8], а характер и механизм реакции обсуждены в [10, 11]. Измерение скорости реакции проводилось так же, как описано ранее [12]. Взаимодействие между реагирующими веществами в нужный момент прерывалось добавлением в реакционную смесь водного раствора азотной кислоты, после чего потенциометрическим титрованием при помощи раствора  $\text{AgNO}_3$  определялось количество образующегося в реакции хлорид-иона. В ка-

честве индикаторного применялся серебряный электрод. Специально проведенными опытами было показано, что гидролиз пикрилхлорида в водном растворе азотной кислоты за время заведомо более продолжительное, чем требуется для аналитического определения содержания хлорид-иона, практически не наблюдается.

Каждое кинетическое измерение проводилось не менее двух раз. Оценка точности средних значений констант скоростей производилась при помощи методов математической статистики [13] с надежностью равной 0,90. При вычислении постоянных линейного уравнения по экспериментальным данным во всех случаях был использован метод наименьших квадратов [14].

Для измерения частот валентных колебаний связи N - H были получены ИК-спектры указанных аминов в четыреххлористом углероде на спектрометре UR-20 с призмой LiF в области 3300-3500 см<sup>-1</sup>.

Термодинамические константы диссоциации были измерены в воде при 25° потенциометрическим методом [15].

#### П р и г о т о в л е н и е   и   о ч и с т к а   в е щ е с т в

Бензол [10] и пикрилхлорид [10] были очищены, как описано ранее.

Бензиловый эфир п-аминофенола ( $C_6H_5CH_2-O-C_6H_4NH_2$ ) синтезирован по методу [16]. Вещество два раза перегоняли в вакууме в токе азота, дважды перекристаллизовывали из воды и высушивали в вакууме. Т.пл. амина 56°.

Фенациловый эфир п-аминофенола ( $C_6H_5COCH_2-O-C_6H_4NH_2$ ) приготовлен по способу [17]. После четырехкратной перекристаллизации из сухого бензола и высушивания в вакууме т.пл. 95°.

Этиловый эфир п-аминофеноксипропановой кислоты ( $C_2H_5OOCCH_2-O-C_6H_4NH_2$ ) получен в соответствии с прописью [18] и трехкратно перекристаллизован из сухого петролейного эфира. Т.пл. 58-58,5°.

п-Фенетидин ( $CH_3CH_2-O-C_6H_4NH_2$ ) марки "ч" перегоняли в вакууме, после чего основание растворяли в безводном бензоле и осаждали сухим хлористым водородом в виде соли. Солянокислую соль отфильтровывали, перекристаллизовывали дважды из разбавленной (1:1) соляной кислоты, после чего разлагали аммиаком.



Основание извлекали бензолом, раствор высушивали и растворитель отгоняли. Остаток вновь высушивали твердым КОН и дважды перегоняли в вакууме (*т. кип* 125-126° при 10-12 мм Нг.)

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Данные кинетических, спектроскопических и термодинамических измерений представлены в табл.2.

Таблица 2

Константы скорости реакции с пикрилхлоридом, значения частот валентных N - H колебаний и величины рКа аминов вида R'CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>

№ пп.	R' в R'CH <sub>2</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	k <sub>25°</sub> (л/моль.сек)	ν <sub>as</sub> (см <sup>-1</sup> )	ν <sub>s</sub> (см <sup>-1</sup> )	рКа, вода, 25°
1.	CH <sub>3</sub> -	2,24 ± 0,12	3455	3376	5,24
2.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1,81 ± 0,11	3458	3378	
3.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO -	1,35 ± 0,09	3460	3380	
4.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC -	1,18 ± 0,08	3460	3380	5,09
5.	Анилин	0,121 ± 0,004 <sup>х)</sup>	-	-	4,65 <sup>xx)</sup>

х) взято из работы [10].

xx) взято из работы [21].

Они были обработаны по уравнению Тафта [19] с использованием для R' индукционных констант [7, 20]. Применительно к каждой из рассматриваемых реакционных серий это уравнение принимает вид:

$$\lg k - \lg k_0 = \rho^* \sigma^* \quad (1a)$$

$$\nu - \nu_0 = \rho^* \sigma^* \quad (1b)$$

$$\rho K_a^0 - \rho K_a = \rho^* \sigma^* \quad (1c)$$

где величина с нулевым индексом относится к стандартному заместителю CH<sub>3</sub>. Электронная проводимость мостикового атома кислорода оценивалась, как и в работе [4] коэффициентом

$\rho_{отн} = \rho^* / \rho^*$ , где  $\rho^*$  и  $\rho^*$ ст - постоянные реакции соответственно



мостиковой и стандартной серий. В качестве стандартной была использована серия  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , где группа  $\text{XC}_6\text{H}_4$  рассматривается в качестве заместителя  $\text{R}'$ . Величины  $\rho^{\text{ст}}$  были рассчитаны из кинетических, спектроскопических и термодинамических измерений по данным работ [6,8]. Значения  $\rho_{\text{м}}$ ,  $\rho^{\text{ст}}$  и  $\rho_{\text{отн}}$  приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения  $\rho_{\text{м}}$ ,  $\rho^{\text{ст}}$  и  $\rho_{\text{отн}}$ , рассчитанные из кинетических, спектроскопических и термодинамических данных для системы типа IV.

№ пп.	Реакционная серия	Значения $\rho_{\text{м}}$ для системы <u>IV</u>	Значения $\rho^{\text{ст}}$ для станд. системы <u>X</u>	$\rho_{\text{отн}}$
1.	Кинетика реакций с ПХ в бензоле, 25°	- 0,14 ( $z=0,999$ )	- 0,90	0,16
2.	Сдвиги частот валентных N-H колебаний ( $\nu_{\text{ас}}$ ) в $\text{CCl}_4$	1,68 ( $z=0,990$ )	9,52	0,18
3.	Константы ионизации $\text{pK}_a$ в воде, 25°	- 0,07 <sup>xx)</sup>	- 0,37 <sup>xx)</sup>	0,19
				$\rho_{\text{отн}} = 0,18$

x) значения для заместителей  $\text{XC}_6\text{H}_4$  - рассчитаны по уравнению  $\sigma^+ = \sigma^0 + 0,66\sigma$

xx) величины  $\rho_{\text{м}}$  и  $\rho^{\text{ст}}$  рассчитаны по двум точкам. Для  $\text{R}'\text{CH}_3$  - и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}$  -. Для  $\text{X}$  : H и  $\text{NO}_2$  [6].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### I. Электронная проводимость в системе IV.

Данные, представленные в таблице 3 (см.  $\rho_{\text{отн}}$ ), показывают, что в случае системы IV введение атома кислорода между бензольным ядром и заместителем  $\text{R}'\text{CH}_2$  - приводит, в отличие от системы I (Табл. I), к резкому ослаблению влияния заместителя  $\text{R}'$  на реакционный центр. Если бы ПМЭ был обус-

ловлен индукционным эффектом групп  $R'CH_2-$  или  $XC_6H_4-$  в сочетании с последующим  $p, \pi$ -взаимодействием мостикового атома с бензольным ядром А, то он должен был бы проявиться не только в системе  $\bar{I}$ , но и в системе  $\bar{IV}$ . Но поскольку ПМЭ имеет место лишь в системе  $\bar{I}$ , надо полагать, что на электронную проводимость системы в этом случае оказывает существенное влияние не только индукционный эффект группы  $XC_6H_4-$ , но и  $p, \pi$ -взаимодействие её с мостиковым атомом.

Таблица 4

Константы для сложных заместителей  $X^1Z$  в аминах вида  $ZC_6H_4NH_2$ .

№ пп	$Z$ в $ZC_6H_4NH_2$	$\sigma_Z$	$\Delta\sigma_Z$	$\sigma_{C_2H_5OOCCH_2}^x - \sigma_{C_6H_5CH_2}^x$	$\sigma_{O_2NC_6H_4}^o - \sigma_{C_6H_5}^o$
1.	$CH_3CH_2O-$	-0,26	-		-
2.	$C_6H_5CH_2O-$	-0,24	0,04	0,79	-
3.	$C_2H_5OOCCH_2O-$	-0,20			
4.	$C_6H_5COCH_2O-$	-0,22	-	-	-
5.	$C_6H_5O.-$	-0,10 <sup>xx</sup>	0,30	-	0,82
6.	$O_2NC_6H_4O-$	+0,20 <sup>xx</sup>			

х) значения для сложных заместителей рассчитаны, как в [4]

xx) значения взяты из [4].

На заметную роль этого типа взаимодействия указывают и то обстоятельство (табл.4), что в системе  $\bar{I}$  изменение индукционной постоянной при переходе от заместителя  $C_6H_5-$  к  $O_2NH_6H_4-$  на 0,82 приводит к изменению значения  $\sigma$  Гаммета для сложных заместителей (№ 5 и 6) на 0,3, в то время как в системе  $\bar{IV}$  равное изменение индукционной постоянной (0,79) при переходе от группы  $C_6H_5CH_2-$  к  $C_2H_5OOCCH_2-$

сопровождается изменением величин соответствующих сложных заместителей ( № 2 и 3) лишь на 0,04. Более того, при переходе от  $C_6H_5O$  - к  $O_2NC_6H_5O$  - изменяется даже характер электронного влияния заместителя.

Вывод, сделанный на примере системы с кислородным атомом, подтверждается и для систем, содержащих мостиковый атом азота. В табл.5 приведены значения  $pK_a$  двух пар соединений ( № 1,2 и 3,4), в которых индукционный эффект заместителей  $R''$  при атоме азота группы  $C_6H_5NH$  - также различается между собой на равную величину (0,82). Тем не менее, при переходе от заместителя 1 к заместителю 2 значение  $pK_a$  соответствующих соединений изменяется на 2,09, в то время как при переходе от заместителя 3 к заместителю 4 - на 3,29. Вероятнее всего это связано опять-таки с тем, что в последнем случае мостиковая группа взаимодействует с заместителями 3 и 4 не только индукционно, но и по механизму  $p, \pi$ -сопряжения. Именно по указанной причине, повидимому, в молекулярной системе дифениламина проявляется ярко выраженный положительный мостиковый эффект [4].

Таблица 5

Сопоставление значений  $pK_a$  мостиковой группы -  $NH$  - в системах  $R'' - NH - C_6H_5$  с величиной индукционного эффекта заместителя  $R''$ .

№ пп	$R'' - NH - C_6H_5$	$\Delta \sigma_{R''}^x$	$pK_a [21]$	$\Delta pK_a$
1.	$CH_2=CHCH_2-$	0,82	4,17	2,09
2.	$C_2H_5OOCCH_2-$		2,08	
3.	$C_6H_5 -$	0,82	0,79	3,29
4.	$O_2NH_6H_4-$		-2,50	

х) значения для заместителей  $R''$  взяты из ([7] стр.313 и 314).

Таблица 6

Значение  $\rho$  и  $\rho_{отн}$  для мостиковых систем типа III  
(Y = -NH<sub>2</sub> или -CH<sub>2</sub>COOH)

№ пп	Реакционная серия	Метод. исслед.	$\rho$	Стандартная серия	$\rho$	$\rho_{отн}$	$\rho_{отн}$ (средн.)
1.	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-NH <sub>2</sub>	ИКС	19,4 [22]	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	34 <sup>х)</sup>	0,56	
2.	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-NH <sub>2</sub>	pK <sub>a</sub>	1,17 [23]	—	2,89 [23]	0,40	0,48
3.	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-CH <sub>2</sub> COOH	pK <sub>a</sub>	0,30 [24]	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,56 [30]	0,55	
4.	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH <sub>2</sub> COOH	pK <sub>a</sub>	0,226 [25]	—	—	0,41	0,50
			0,342 [25]	—	—	0,61	
5.	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S-CH <sub>2</sub> COOH	pK <sub>a</sub>	0,300 [25]	—	—	0,55	0,55
6.	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> COOH	pK <sub>a</sub>	0,237 [25]	—	—	0,42	0,42

х) взято из ([7], стр. 429).

Таким образом, приведенные данные не согласуются с точкой зрения [8], согласно которой ПМЭ в системе I обусловлен изменением сопряжения мостикового гетероатома с бензольным ядром А под влиянием только индукционного эффекта заместителя  $\text{XC}_6\text{H}_4$ -. По-видимому, указанный эффект связан с наличием общей  $\pi$ -электронной системы двух бензольных ядер, соединенных мостиковым гетероатомом [4]. Этот вывод находится в согласии с тем, что энергия  $p, \pi$ -сопряжения, например, в дифенилоксиде  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$  почти в два раза выше, чем в фенетоле  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$  [42].

Интересно, что среднее значение коэффициента проводимости атома кислорода в системе IV ( $\rho_{\text{отн}} = 0,18$ ) значительно ниже величины аналогичного параметра в системе феноксиуксусной кислоты, представляющей собой частный случай системы III ( $\rho_{\text{отн}} = 0,50$ , табл.6. № 4). Дальнейшие исследования, возможно, дадут объяснение этому факту.

## 2. Электронная проводимость в системах типа III.

В табл.6 собраны данные, характеризующие электронную проводимость соединений типа III с мостиковым гетероатомом (серии № I-5). Проводимость этих систем определяется  $p, \pi$ -взаимодействием  $p$ -электронов этих атомов с бензольным ядром Б и индукционным взаимодействием с реакционным центром. Для сравнения в той же таблице приведено значение коэффициента проводимости атома углерода в  $sp^3$ -состоянии (серия № 6). Сравнение данных табл.6 показывает, что в системах типа III мостиковые гетероатомы различной природы (серии I-5) обуславливают практически одинаковое ослабление влияния заместителя на реакционный центр (в 1,7-2 раза) по сравнению с соответствующей стандартной системой. По интенсивности ослабления рассматриваемые системы лишь незначительно уступают тому случаю, когда в качестве мостика выступает атом углерода (серия 6). Приведенные данные согласуются с отсутствием зависимости электронной проводимости в системах типа III от



эмпирических параметров, характеризующих подвижность электронного облака мостиковых атомов, например, атомной рефракции и потенциалов ионизации (табл.7). В то же время в сериях I-5 (табл.7) в ряду элементов одного периода наблюдается некоторая регулярная зависимость коэффициентов проводимости  $\rho_{отн}$  от расстояния  $z$  между заместителем  $XC_6H_4$ - и реакционным центром (рис.1.) .Таким образом, в этом случае влияние заместителя на реакционный центр определяется не столько природой мостиковой группы, сколько протяженностью молекулярной системы ( ср.[30]).

Таблица 7

Коэффициенты проводимости  $\rho_{отн.}$ , атомные рефракции  $R_a$ , потенциалы ионизации  $J$  мостиковых атомов и расстояния  $z$  между заместителем  $XC_6H_4$  - и реакционным центром в системах типа III.

№ пп.	М В $XC_6H_4$ - M-CH <sub>2</sub> COOH	$\rho_{отн}$	$R_a$ [26]	$J$ [27]	$z$ (Å) <sup>xx)</sup>
1.	- O -	0,51	1,753	13,61	4,31
2.	-NH -	0,50	4,548	14,53	4,42
3.	-CH <sub>2</sub> -	0,42	2,572	11,26	4,58
4.	-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	0,20 <sup>x)</sup>	-	-	6,12
5.	-	1,00	-	-	3,04
6.	- S -	0,55	7,852	10,36	5,02

x) значение взято из работы [4]

xx) величина  $z$  - расстояние между углеродным атомом бензольного ядра, к которому присоединена боковая цепь, и углеродным атомом карбоксильной группы- рассчитана по рентгеноструктурным данным [28].

При переходе к элементам более высоких периодов, например, от кислорода к сере, заметное увеличение  $z$  не приводит к уменьшению проводимости, что, вероятно, связано с существенным увеличением поляризуемости атома серы по сравнению с атомом кислорода (табл.7, серии № I и 6).

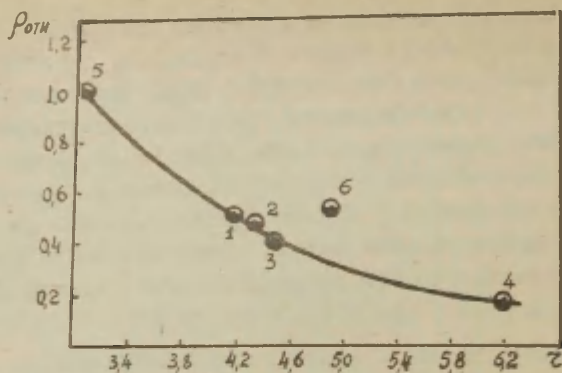


Рис. I. Зависимость коэффициента проводимости  $\rho_{отн.}$  от величины  $z$  в системах  $XC_6H_4-N-CH_2COOH$ . (Номера точек соответствуют табл. 7).

Итак, анализ эффекта электронной проводимости в системах типа III свидетельствует о том, что наличие в молекулах  $p, \pi$ -взаимодействия мостикового атома с бензольным ядром Б и индукционного - с реакционным центром не является, по-видимому, достаточным условием для проявления ПМЭ. Этот вывод не согласуется с данными работы [29], в которой приведены примеры того, что в некоторых аналогичных мостиковых системах положительный мостиковый эффект может проявляться. Отмеченный факт характеризует сложность рассматриваемого вопроса. Появление новых данных позволит сделать окончательный вывод в пользу той или иной точки зрения.



Сопоставление результатов, приведенных в разделах I и 2, позволяет прийти к выводу, что ПМЭ, по-видимому, обнаруживается в таких системах, где имеет место  $p, \pi$ -взаимодействие пары  $p$ -электронов мостикового гетероатома с  $\pi$ -электронными системами о б о и х бензольных ядер. Это полностью соответствует известным представлениям об образовании общей

$\pi$ -электронной системы двух бензольных ядер и соединяющего их гетероатома.

Однако, существует мнение [32-34], основанное на исследовании электронных спектров поглощения, что образование общей  $\pi$ -электронной системы в молекулах типа I невозможно в силу их некопланарности. Данные табл.8 действительно свидетельствуют о том, что системы такого рода некопланарны. Тем не менее, величина углов между плоскостью бензольных ядер и плоскостью  $\sigma$ - связей мостикового атома такова, что это, как будет показано ниже, не исключает возможности образования сопряженной системы. Некопланарное строение соединений  $C_6H_5-M-C_6H_5$  или типа I обусловлено конкуретным влиянием двух эффектов: а) стерическими препятствиями планаризации в результате отталкивания атомов водорода в орто-положениях бензольных ядер и б) тенденцией системы к образованию плоской структуры за счет энергии резонанса.

Таблица 8

Рентгеноструктурные данные соединений типа  $C_6H_5-M-C_6H_5$  [35]

( $\alpha$  - валентный угол мостикового атома М,  $\varphi$  - угол между плоскостями бензольных ядер (дегидральный угол),  $\varphi/2$  - угол между плоскостью бензольного ядра и плоскостью  $\sigma$ - связей атома М,  $R_{C-M}$  - длина связи  $C_{ар} - M$ ).

№№ пп	- М -	Соединение	$\alpha$	$\varphi^\circ$	$\varphi/2$	$R_{C-M}(\text{Å})$	$R_{HH}(\text{Å})$
1.	-NH-	Дифениламин	120	66	33	1,44	0,58
2.	-NH-	Трифениламин <sup>х)</sup>	114	-	45	-	-
3.	-O-	Дифенилоксид <sup>хх)</sup>	120	70	35	1,42	0,53
4.	-S-	Дифенилсульфид	109	60	30	1,79	0,81
5.	-	Анилин	-	-	-	1,43 <sup>ххх)</sup>	-

х) Данные электронографического исследования [36]

хх) Величина валентного угла, измеренного в растворе в газообразном состоянии [38], мало отличается от указанной.

ххх) Взято из работы [37]. Данные приведены для сравнения с длиной связи  $C - N$  в дифениламинe.

Наложение этих конкурирующих эффектов приводит к стабилизации системы с минимумом энергии, соответствующим указанным в таблице 8 значениям дегидрального угла.

Так как связи  $C_{ap}-M-$  и  $-M-C_{ap}$  в симметричных соединениях равноценны, можно считать, что взаимодействие неподеленной пары  $P_z$  - электронов мостикового атома с  $\pi$ -электронной системой каждого бензольного ядра зависит от значения угла  $\varphi/2$ . Относительное изменение прочности  $\pi$ -связи  $C_{ap}-M$  при изменении величины этого угла может быть оценено по формуле Маллика [39]:

$$\beta_{ij} = s_{ij} (J_1 + J_2) / 2 \quad (2)$$

где  $\beta_{ij}$  - резонансный интеграл связи  $C_{ap}-M$ ,  $J_1$  и  $J_2$  - потенциалы ионизации атомов, образующих связь,  $s_{ij}$  - интеграл перекрывания между соответствующими атомными функциями. Последний для скошенных конформаций в свою очередь зависит от угла между узловыми плоскостями волновых функций  $\pi$ - и  $P_z$  - электронов, образующих связь, и определяется выражением:

$$s_{ij} = S_0 \cdot \cos \varphi/2$$

где  $S_0$  - значение интеграла перекрывания в предположении плоского строения молекулы.

Из (2) следует, что  $\frac{\beta_{\varphi/2}}{\beta_0} = \cos \varphi/2$ , и при  $\varphi/2$  равном  $30-35^\circ$  (см. табл. 2),  $\beta_{\varphi/2}$  составляет 87-82% от величины резонансного интеграла той же связи в предположении плоской структуры молекулы ( $\varphi/2 = 0$ ). Следовательно, неплоское строение соединений типа  $\bar{I}$  не является препятствием для образования общей  $\pi$ -электронной системы в этих молекулах в результате  $p, \pi$ -взаимодействия мостикового гетероатома с обоими бензольными ядрами. В пользу этого говорят результаты исследования ИК-спектров ряда соединений типа  $\bar{I}$  [31], а также данные цитированной выше работы [42].

Квантово-химический расчет энергетического спектра систем типа  $\bar{I}$  и анализ с этой точки зрения их электронных спектров поглощения [40] показывает, что отсутствие батохромного

х) Указанные атомы водорода в случае планарной системы должны были бы сблизиться на расстояние  $R_{HH}$ , значительно меньшее величины ван-дер-ваальсовского радиуса, равного 0,91 Å.



сдвига полос поглощения по сравнению с их одноядерными аналогами (обычный приём, используемый в спектроскопических работах, например, [32-34] )еще не указывает на отсутствие общей  $\pi$ -электронной системы в этих соединениях <sup>х</sup>). Аналогичный подход позволяет также объяснить, почему в указанных молекулах не обнаруживается положительный мостиковый эффект при полярографическом исследовании соответствующих ацетильных [43] и нитропроизводных [44].

## ВЫВОДЫ

1. Исследована электронная проводимость в молекулярных системах вида  $R'CH_2-O-C_6H_4NO_2$  с мостиковым атомом кислорода.
2. Показано, что в этих системах кислородный мостик выступает в качестве изолятора в передаче влияния заместителя к реакционному центру.
3. Проведен анализ эффекта электронной проводимости в молекулярных системах типа  $XC_6H_4-M-CH_2COOH$  и  $XC_6H_4-NH-NH_2$ , содержащих мостиковый гетероатом.
4. Получены дополнительные доказательства в пользу предположения, что ПМЭ проявляется в тех соединениях, где имеет место общая  $\pi$ -электронная система двух бензольных ядер и соединяющего их гетероатома, содержащего неподеленную пару р-электронов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bowden, *Canad. J. Chem.*, **41**, 278 (1963).
2. M. Dewar, P. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, (1962).
3. Г.Беккер, "Введение в электронную теорию органических реакций", "Мир", М., 1965, стр.91.
4. Л.М.Литвиненко, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1737.
5. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, ЖОХ, **30**, 3682 (1960).

---

х) Квантово-механический расчет приводит к такому же заключению и в случае азометиновых систем [41].



6. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, Е.В.Титов, М.В.Поддубная, В.И. Рыбаченко, *ЖОрХ*, 2, (1966).
7. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, "Корреляционный анализ в органической химии", Изд. Ростовского университета, Ростов-на-Дону, 1966.
8. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, Р.С.Попова, Реакционная способность органических соединений, 1, вып. 2, 20 (1964).
9. Р.С.Цеханский, *ЖОрХ*, 2, 1905 (1965).
10. Л.М.Литвиненко, И.Г. Сыроватка, Т.С.Скорописова, С.В.Сотровская, *Укр.хим.*, ж., 25, 189 (1959).
11. *N. Chapman, D. Chaudhry, J. Shorter, J. Chem Soc., 1962, 1975.*
12. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, *ЖОрХ*, статья в печати.
13. Ю.В.Линник, Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, Физматгиз, М., 1958.
14. Н.П. Комарь, *ЖАХ*, 7, 325 (1952).
15. А.Альберт, Е.Сергент, "Константы диссоциации кислот и оснований", гл.2, "Химия", М.-Л., 1964.
16. *N. Spiegel, Ber., 34, 1944 (1934).*
17. *Blst., XII, 468*
18. *W. Jacobs, M. Heidelberger, J. Am. Chem Soc., 39, 2188 (1917).*
19. Р.Тафт, мл., гл.ХШ в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960.
20. Справочник химика, т.Ш, "Химия" М.-Л., 1964, стр.954.
21. *D. Perrin, Dissociation constants of organic bases in aqueous solution, 2, 1965.*
22. Е.В.Титов, В.А.Дадали, А.В.Рукоусева, Тезисы докладов Первой сессии Донецкого научного центра, Донецк, 1966, стр.16.
23. *A. Fischez, D. Harper, S. Vaughan, J. Chem Soc., 1964, 4060*
24. *A. Fischez, B. Mann, S. Vaughan, J. Chem Soc., 1961, 1093.*
25. *D. Pasto, D. McMillan, T. Murphy, J. Org. Chem., 30, 2688 (1965).*
26. Справочник химика, т.1, "Химия", М.-Л., 1962, стр.394.

27. В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич, В.Н.Кондратьев, В.А.Медведев, Е.Л. Франкевич, "Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону", изд.АН СССР, М., 1962, стр.64.
28. Справочник химика, т.1, "Химия", М.-Л., 1962, стр.352.
29. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 3, вып.4 (10), 17 (1966).
30. *J.Ritter, S.Miller, J.Am.Chem.Soc., 86, 1507 (1964).*
31. Л.М.Катаева, Е.Г.Катаев, Г.А.Чмутов, Т.Г.Маннафов, Труды комиссии по спектроскопии АН СССР, вып.1, 318 (1963).
32. В.А.Измаильский, А.М.Симонов, ЖОХ, 16, 1659 (1949).
33. Измаильский, К.А.Нуридджанян, ДАН СССР, 129, 1053 (1959).
34. М.И.Гугешавили, Б.Э.Давыдов, Ю.В.Коршак, Л.Д.Розенштейн, Изв.АН СССР, ОХН, 1964, 1703.
35. С.Абрахамс, Успехи химии, 27, 107 (1958).
36. *J.Sasaki, K.Kimura, M.Kubo, J.Chem.Phys., 31, 477 (1959).*
37. *D.Lister, J.Tyler, Chem.Comm., 6, 152 (1966).*
38. *K.Plieth, Z.Naturforsch., 2A, 409 (1947).*
39. *R.Mulliken, J.Phys.Chem., 56, 295 (1952).*
40. Л.И.Лагутская, Кандидатская диссертация, Томск, 1967.
41. В.И.Минкин, Автореферат докторской диссертации, Ростов-на-Дону, 1966.
42. И.П.Ромм, Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, К.А.Кочешков, ДАН СССР, "Химия", 172, 618 (1967).
43. В.Д.Безуглый, Л.А.Мельник, Е.М.Шамис, М.М.Дашевский, ЖОХ, 36, 1878 (1966).
44. *K.Boček, A.Mangini, R.Zahradnik, J.Chem.Soc., 1963, 255.*

УДК 547: 541. 6: 541. 127.

# TO THE PROBLEM OF POSITIVE BRIDGE EFFECT NATURE

L.M.Litvinenko, V.A.Dadali, L.V.Savchenko

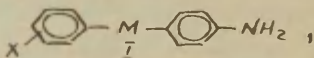
Donetsk State University

The Donetsk Branch of the Physical-Organic Chemistry of the L.M.Pisarszhevski Institute of Physical Chemistry of the Acad.Sci.Ukr.S.S.R., Donetsk, Ukr.S.S.R.

Received June 25, 1967.

## S U M M A R Y

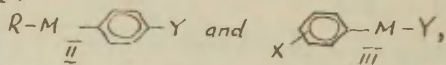
At present there are two points of view on the nature of positive bridge effect (PBE) in two-nuclear aromatic amines of a kind



where M is a heteroatom with undevided pairs of p-electrons.

According to one of them PBE is connected with the existence of a single conjugated  $\pi$ -electronic system. According to the other this effect is conditioned by the inductive interaction of a bridge heteroatom with one ring and p,  $\pi$ -interaction with another.

To proof the truth of the latter point of view the electronic conductivity effect has been studied in the system of the kind



where Y =  $\text{NH}_2$  or  $\text{CH}_2\text{COOH}$ .

These systems can be considered as models with abovesaid character of interaction. The following compounds were used as systems of the kind II  $\text{R}'\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , where  $\text{R}' = \text{CH}_3$ -,  
- 476 -

$C_6H_5-$ ,  $C_6H_5CO-$  and  $C_2H_5OOC-$  and M is an oxygen atom. Methylene group has been introduced to provide practically only an inductive interaction  $R'$  with a bridge.

The electronic conductivity of these systems was estimated on the basis of kinetic (a reaction with picryl chloride in benzene), spectroscopic (NH stretching frequencies) and thermodynamic (dissociation constants in water) data.

The low value of the conductivity coefficient ( $p_{tr}=0.18$ ) shows that the oxygen atom is an isolator in the transition of substitute influence to the reactive centre.

An analogous effect takes place in the system III. The analysis of data given shows that PBE seems to display in compounds, where there is a single conjugated system. The acknowledgement of this fact doesn't correspond to investigation data of UV-spectra of system I. However the quantum chemical calculation shows that because of peculiarities of their geometric structure and character of electronic interaction the results of spectral investigations don't indicate the absence of conjugation in these systems.

## ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОТНОСТИ НИТРОАЛКАНОВ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

А.И. Тальвик, В.Г. Тимотхеус, Х.Р. Тимотхеус

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
гор. Тарту, Эст. ССР

Поступило 27 июня 1967 г.

Зависимость кислотности нитроалканов от их структуры является весьма сложной проблемой, так как перераспределение электронных плотностей, происходящее при диссоциации, искажает привычную для кислотной диссоциации картину <sup>1/</sup>. Страйт-визер и Хэммонд <sup>2/</sup> даже предлагают при исследовании свойств карбанионов исключить из рассмотрения соединения с такими "приводящими в смятение" свойствами. С другой стороны, данные Словецкого, Файнзильберга, Новикова с сотрудниками <sup>3-6/</sup> показывают наличие обыкновенной линейной зависимости между кислотностью нитроалкана и электроотрицательностью заместителя, хотя наблюдаются и существенные отклонения.

Можно было бы предполагать, что кислотность нитроалканов определяется несколькими структурными факторами, относительная интенсивность которых зависит от типа данного соединения. Исходя из такого предположения для кислотностей нитроалканов было предложено корреляционное уравнение <sup>7/</sup>, которое учитывает влияние числа  $\alpha$ -водородных атомов, индукционного эффекта и полярного сопряжения. Однако, в общем случае такое уравнение неприменимо, вероятно, из-за неточности шкалы  $\sigma_R^-$ -постоянных или определенных пространственных требований для стабилизации карбаниона <sup>8/</sup>. В довольно близкой реакции кето-енольного равновесия пространственное влияние  $\alpha$ -заместителей оказывает на содержание енольной формы существенное влияние <sup>9-12/</sup>.

Предположение о значимости пространственных факторов получило и экспериментальное подтверждение. Наиболее



наглядно она проявляется <sup>13/</sup> при сравнении значений  $pK_a$  I-нитропропана и I-нитро-3-метилбутана, которые имеют в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях одинаковое количество водородных атомов, но разные значения  $E^\circ$  заместителей. К аналогичному результату <sup>14,15/</sup> привел корреляционный анализ данных по кислотностям этиловых эфиров  $\alpha$ -нитрокарбоновых кислот и I,I-динитроалканов.

Ввиду пренебрежения в одной из предыдущих публикаций <sup>13/</sup> влиянием числа  $\beta$ -водородных атомов и аномальной кислотности I-нитро-2-фенилэтана <sup>16/</sup>, в настоящей работе были определены значения констант диссоциации еще некоторых нитроалканов: I-нитробутана, 2-нитроэтанола, I-нитро-2-хлорэтана, 2-нитробутана и 2-нитрооктана.

### Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы:

$C_4H_9NO_2$	- т.к.	$50,0 \pm 0,5^\circ/15$ мм,
	$d_4^{20}$	$0,9753$ , $n_D^{20}$ $1,4102$ ;
втор. $C_4H_{17}NO_2$	- т.к.	$49 - 50^\circ/29$ мм,
	$d_4^{20}$	$0,9705$ , $n_D^{20}$ $1,4043$ ;
втор. $C_8H_{17}NO_2$	- т.к.	$73-74^\circ/5$ мм,
	$d_4^{20}$	$0,9162$ , $n_D^{20}$ $1,4280$ ;
$HOC_2H_4NO_2$	- т.к.	$93,0 \pm 0,5^\circ/5$ мм,
	$n_D^{20}$	$1,4425$ ;
$ClC_2H_4NO_2$	-т.к.	$78,5 \pm 0,5^\circ/20$ мм,
	$n_D^{20}$	$1,4513$ .

Из них первые три были синтезированы исходя из соответствующих иодистых алкилов и  $AgNO_3$  в абсолютном эфире <sup>17,18/</sup> и ректифицированы дважды в вакууме. 2-нитроэтанол был получен из этиленхлоргидрина <sup>19,20/</sup>. Реакцию проводили при температуре не выше  $20^\circ$  и продукт дважды ректифицировали в вакууме. I-нитро-2-хлорэтан получался из 2-нитроэтанола

действием  $\text{PCl}_5$  <sup>21/</sup>. Продукт сушился над безводным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и ректифицировался в вакууме.

Для определения констант диссоциации применялась спектрофотометрическая методика (за исключением I-нитро-2-хлорэтана, о чем будет сказано ниже). Техника эксперимента была аналогична описанной ранее <sup>13/</sup> с той разницей, что в случае 2-нитроалканов исследуемые растворы содержали до 0,5% этанола. Ввиду медленности диссоциации нитроалканов с углеводородными заместителями (особенно 2-нитроалканов), за реакцией следили от начала до полного установления равновесия. Надежность определения оптической плотности раствора равновесной смеси проверялась по дифференциальной методике, предложенной Маремяз и Пальмом <sup>22/</sup>. Значения констант диссоциации были рассчитаны из зависимости

$$\lg K = -\text{pH} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \gamma^{\pm}, \quad (1)$$

приложимость которого иллюстрируется рис. I. При этом значение слагаемого  $\lg \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \gamma^{\pm} \right\}$  является средним из данных при разных длинах волн, поскольку, как нами обнаружено, оно зависит от  $\lambda$ .

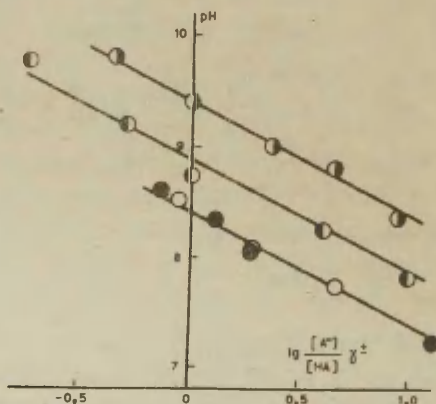
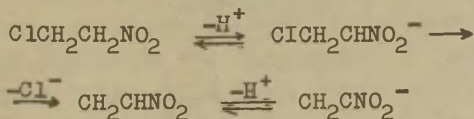


Рис. I. Зависимость величины  $\lg \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \gamma^{\pm} \right\}$  от pH раствора при 25° (O-2-нитробутан, ●-2-нитрооктан, ◐-2-нитроэтанол, ●-1-нитробутан).

Для определения константы диссоциации I-нитро-2-хлорэтана спектрофотометрический метод оказался неприменимым. Соответствующий карбанион довольно быстро превращается в нитроэтилен и выделение первого равновесия из суммарного процесса



на основе только спектральных данных трудно. Если же следить за ходом реакции полярографически по восстановлению хлора, все состояния кроме первого неактивны. Экстраполирование высоты полярографической волны к моменту начала реакции элиминирования дает возможность установить концентрацию недиссоциированного I-нитро-2-хлорэтана, так как в примененных условиях эксперимента реакция диссоциации намного быстрее. Это подтверждается как отсутствием признаков консекутивности реакции элиминирования, так и большой скоростью диссоциации 2-нитроэтанола в сравнимых условиях. В работе применялся полярограф IP-60 с ртутным электродом, снабженным лопаткой для принудительного отрыва капель. Значение  $K$  рассчитывался по уравнению

$$C_0 \cdot I - \frac{I'}{a_{\text{H}^+} \gamma^{\pm}} K = I' \quad , \quad (2)$$

где  $C_0$  - суммарная концентрация добавленного нитросоединения,  $I$  - истинная величина нормированного предельного диффузионного тока,  $I'$  - наблюдаемая величина ненормированного предельного диффузионного тока, полученная путем экстраполяции. Приложимость уравнения (2) иллюстрируется рис. 2 (начиная с  $\text{pH} \gg 9$  скорость элиминирования становится слишком большой для экстраполяционного определения  $I'$ ). Конечные результаты приведены в табл. I совместно с данными для остальных изученных нами нитроалканов.

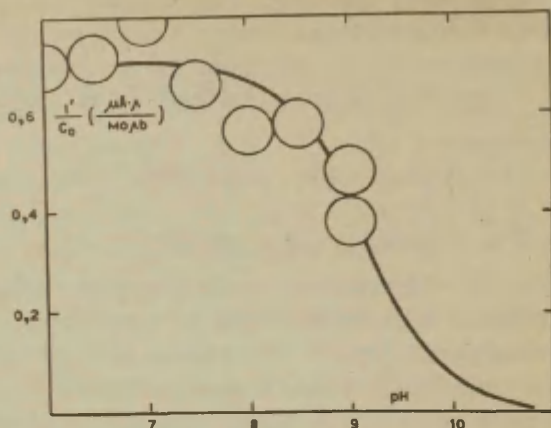


Рис. 2. Зависимость  $I'/C_0$  I-нитро-2-хлорэтана от pH раствора при  $25^\circ$  (кривая рассчитана по среднеквадратическим I и K).

Таблица I

Результаты обработки экспериментальных данных (указаны средние ошибки).

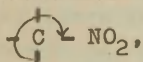
Соединение	$t^\circ\text{C}$	$-\lg K$	$S(\text{э.ед.})$	$H(\text{ккал})$
I-нитробутан	25	$8,86 \pm 0,08$	$(-25,1)$	$(4,6)$
	35	$8,79 \pm 0,06$		
	45	$8,64 \pm 0,04$		
2-нитробутан	25	$8,38 \pm 0,07$	$(-30,7)$	$(2,3)$
	45	$8,32 \pm 0,05$		
2-нитрооктан	25	$8,39 \pm 0,06$	$(-33,6)$	$(1,4)$
	45	$8,33 \pm 0,05$		
2-нитроэтанол	25	$9,37 \pm 0,02$	$-28,1$	$4,4$
	35	$9,25 \pm 0,03$		
	45	$9,17 \pm 0,04$		
I-нитро-2-хлор-этан	25	$9,1 \pm 0,2$		

Сравнение полученных результатов с литературными (рК 1-нитробутана равно 8,6 и 2-нитробутана - 7,8<sup>23/</sup>) показывает, что они заметно различаются. Хотя по нашим данным реакция не всегда доходит до состояния полного равновесия в течение 20 часов (при комнатной температуре), как принимается в работе<sup>23/</sup>, коэффициенты погашения анионов, определенные её авторами, всего на несколько процентов ниже наших результатов. Поэтому мы предполагаем, что наблюдаемое различие связано в первую очередь с эффектами среды (концентрация этанола, ионная сила) и с выбором длины волны для определения равновесных концентраций.

### Обсуждение результатов

Значения  $\lg K - \lg n = \lg K'$  нитроалканов ( $n$  - количество  $\alpha$  - водородных атомов, способных к диссоциации) приведены в табл. 2 совместно со значениями суммы  $E_s^\circ$  - постоянных заместителей и гиперконъюгационных характеристик ( $\Delta n_H + \Delta n_{C-C}/2$ ,<sup>5)</sup> для  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений. Стандартным соединением является 2-нитропропан. Из серии исключен 2-нитроэтанол, который имеет аномальную кислотность из-за внутримолекулярной водородной связи<sup>24/</sup>.

Для решения проблемы о вкладах индукционного и пространственного эффектов представляется целесообразным ограничиться сначала только такой серией, в пределах которой влияние гиперконъюгации остается постоянным. В отличие от работы<sup>13/</sup>, где была учтена гиперконъюгация в начальном состоянии



в целях более строгого анализа из серии исключаются так же соединения, где возможно разное влияние гиперконъюгации в конечном состоянии

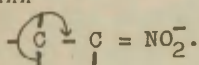




Таблица 2

Константы диссоциации и интенсивность структурных факторов  
нитроалканов

№ п/п	Соединение	$-\lg K'$	$\frac{\Delta n_H + \Delta n_{C-C}}{2,5}$		$\Sigma E_s^\circ$
			$\alpha$	$\beta$	
I	Нитрометан <sup>13/</sup>	10,71	1,2	-6,0	0,50
2	I-нитро-2-метил- пропан <sup>13/</sup>	9,51	0,6	-4,2	-0,60
3	I-нитро-2-хлор- этан	9,4	0,6	-4,0	-0,32
4	I-нитропропан <sup>30/</sup>	9,28	0,6	-3,6	-0,02
5	I-нитробутан	9,16	0,6	-3,6	-0,31
6	I-нитро-2-фенил- этан <sup>16/</sup>	9,08	0,6	-3,6	-0,46
7	I-нитро-3-метил- бутан <sup>13/</sup>	8,86	0,6	-3,6	-0,88
8	Нитроэтан <sup>29/</sup>	8,76	0,6	-3,0	-0,25
9	2-нитробутан	8,38	0,0	-0,6	-0,27
10	2-нитрооктан	8,39	0,0	-0,6	-0,35*
II	2-нитропропан <sup>29/</sup>	7,67	0,0	0,0	0,00

\*значение  $E_s^\circ$  для гексила принимается равным - 0,60.

Такому требованию постоянства гиперконъюгационных эффектов отвечают I-нитропропан, I-нитробутан, I-нитро-2-фенилэтан и I-нитро-3-метилбутан.

Оказывается, что относительная кислотность этих соединений зависит только от пространственных требований заместителей (см. рис. 3). Одновременно это наглядно иллюстрирует незначительность вклада индукционного эффекта. Такой результат нельзя считать иллюзией, вытекающей из симбатности величин  $\sigma^*$  и  $E_s^\circ$  <sup>25/</sup>, поскольку тогда фенил и углеводородные заместители не описывались бы единой закономерностью. Однако, отсутствие индукционного влияния можно объяснить также какими-то эффектами компенсации, т.е. предполагать

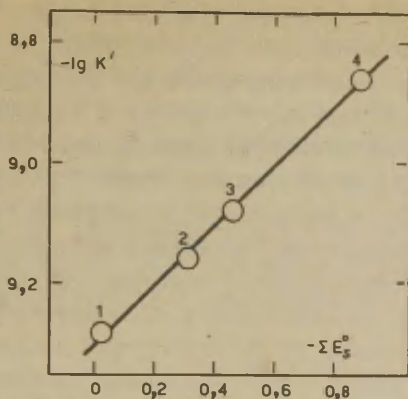
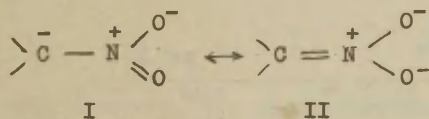


Рис. 3. Зависимость  $\lg K'$  от  $\Sigma E_s^\circ$  при  $25^\circ$  (1-  $C_3H_7NO_2$ , 2-  $C_4H_9NO_2$ , 3-  $C_6H_5C_2H_4NO_2$ , 4- изо  $C_5H_{11}NO_2$ ).

наличие у заместителя  $XCH_2$  свойств, интенсивности которых являются линейными функциями  $\sigma^+$ -постоянных  $X$ , но действуют в обратном направлении. Например, такими факторами могут быть гиперконъюгация группы  $XCH_2$  (в конечном состоянии) и взаимодействие  $XCH_2$  как заместителя типа  $+R$  с  $\alpha$ -углеродным атомом, на котором под влиянием  $NO_2$ -группы создается электронный дефицит<sup>26/</sup> (см. также<sup>26/</sup>).

С другой стороны, наличие в колебательных<sup>27,28/</sup> и электронных<sup>23/</sup> спектрах анионов частот, характерных для  $C=N$  связи, показывает существенный вклад резонансной структуры II



Более того, сравнение электронных спектров аниона и аци-форм<sup>23/</sup> свидетельствует о незначительном вкладе структуры I. Если же энергия структуры II значительно ниже, индукцион-

ный эффект, хотя и повышает вклад структуры I, не имеет отчетливо выраженного стабилизирующего действия.

Такое объяснение не противоречит данным по кислотностям этиловых эфиров  $\alpha$ -нитрокарбоновых кислот и I,I-динитро-соединений <sup>14/</sup>, где резонансные структуры со свободной электронной парой на углероде имеют, по сравнению с моонитро-алканами, меньшую энергию и больший статистический вес. Однако, оно противоречит "нормальному" поведению аци-нитросоединений, при диссоциации которых влияние пространственного и гиперконъюгационного эффектов на начальное и конечное состояние одинаково, и  $\lg K$  повышается от 2-нитробутана к нитрометану приблизительно линейно от суммы  $\sigma^*$ -постоянных заместителей

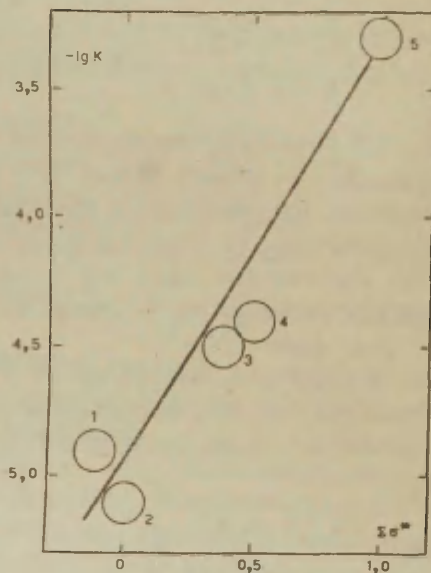


Рис. 4. Зависимость  $\lg K$  аци-нитроалканов от  $\Sigma \sigma^*$  (данные взяты из литературы <sup>23,29/</sup> и относятся к разным температурам; 1-втор.  $C_4H_9NO_2$ , 2-изо  $C_3H_7NO_2$ , 3-  $C_4H_9NO_2$ , 4-  $C_2H_5NO_2$ , 5-  $CH_3NO_2$ ).

(см. рис. 4). Такое влияние показывает, что увеличение электроотрицательности заместителей стабилизирует структуры типа II. Следовательно, отсутствие влияния индукционного эффекта в случае диссоциации нитроалканов нельзя объяснить без каких-то дополнительных компенсирующих факторов.

Пользуясь найденным из зависимости между  $\lg K'$  и  $\Sigma E^\circ$  (рис. 3) значением  $\delta \approx -0,5$  можно показать, что  $\lg K'$  линейно зависит от числа водородных атомов и углерод - углеродных

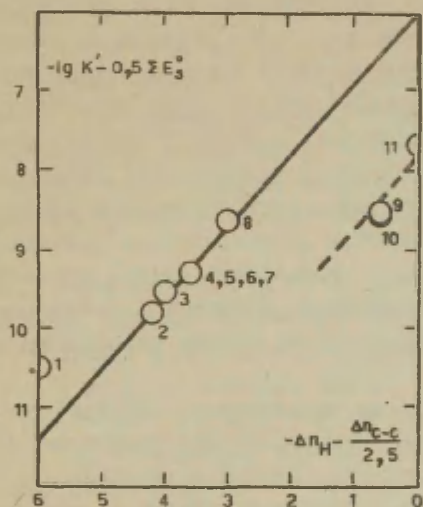


Рис. 5. Зависимость  $\lg K'$  нитроалканов, исправленных на влияние пространственного фактора, от числа водородных атомов и углерод - углеродных связей в  $\dot{p}$  - положении при  $25^\circ$  (нумерация соответствует табл. 2).

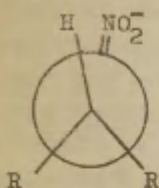
связей в  $\beta$  - в положении (см. рис. 5). Следовательно, в конечном состоянии действительно наблюдается стабилизирующее влияние эффекта гиперконъюгации. При этом точки для нитроалканов с разным числом  $\alpha$  - водородных атомов подпадают на разные прямые. Это является проявлением еще какого-то структурного фактора, косвенно или прямо связанного с числом  $\alpha$ -водородных атомов. Возможны два прямых фактора - гиперконъюгация или образование водородной связи между растворителем и  $\alpha$  - водородными атомами. Однако, направление ни одного из них не согласуется с экспериментальными данными.

Из факторов, косвенно связанных с числом  $\alpha$  - водородных атомов, наиболее вероятным представляется эффект сопряжения заместителей типа +R с  $\alpha$  - углеродным атомом. В нитрометане сопряжение отсутствует, в 1-нитроалканах типа  $\text{RCH}_2\text{NO}_2$  исходное состояние стабилизируется одним углеводородным заместителем и в 2-нитроалканах - двумя углеводородными заместителями. В пределах одних 1-нитроалканов такое сопряжение может остаться незамеченным из-за небольшого различия  $\sigma_{\text{R}}^+$  - постоянных заместителей и произвольности фактора 2,5 для влияния числа углерод - углеродных связей. Причины же ослабления эффекта гиперконъюгации, имеющего в начальном состоянии обратное направление, можно понять на основе модели, предложенной Кревой <sup>31, 32</sup>.

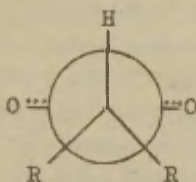
Согласно этой модели аддитивность эффекта гиперконъюгации является следствием взаимодействия конформационного и гиперконъюгационных влияний. Первый водородный атом всегда может принять наиболее выгодное положение по отношению к р-орбите первого атома  $\pi$ -электронной системы, но для этого имеются и наибольшие пространственные препятствия. Следующие водородные атомы имеют меньшую вероятность такого выгодного расположения и меньшие пространственные препятствия для осуществления этой возможности. Такое положение вещей мы имеем напр. в случае гиперконъюгации в анионах нитроалканов (II). В самих нитроалканах конформация IV соответствует не только наибольшему перекрыванию орбит, но и наименьшим пространственным препятствиям. При замене одного R на водородный атом максимальное перекрывание орбит уже не соответствует наиболее стабильной конформации V и суммарный эф-



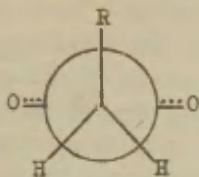
фект меньше. (Аналогично можно объяснить неаддитивность  $I_4$ / гиперконъюгации анионов этиловых эфиров  $\alpha$  - нитрокарбоновых кислот).



III



IV



V

Из всего вышесказанного следует, что влияние структуры мононитроалканов типа  $\text{HCH}_2\text{NO}_2$  на их кислотность можно, без противоречий с известными до настоящего времени данными о природе структурных эффектов, описать при помощи учета пространственного и гиперконъюгационного эффектов. Увеличение числа  $\alpha$  - водородных атомов резко повышает кислотность, но вопрос о сущности этого эффекта остается открытым. Можно только предполагать, что он, вероятно, связан с полярным сопряжением.

Решающим является влияние числа водородных атомов в  $\alpha$  и  $\beta$  - положениях. Эффект гиперконъюгации, который действует в конечном состоянии и повышает кислотность, практически аддитивен ( $h \approx 0,9$ ). Хотя влияние числа  $\alpha$  - водородных атомов больше, это компенсируется большими возможностями варьирования числа  $\beta$  - водородных атомов, ответственных за гиперконъюгации, и для большинства возможных структур кислотность повышается с увеличением числа  $\beta$  - водородных атомов (см. рис. 5). Существенные отклонения от этого правила можно ожидать для 2-нитроалканов с числом  $\beta$ -водородных атомов  $n_H < 5$ .

Пространственные затруднения заместителей повышают кислотность мононитроалканов (для I-нитросоединений  $\delta \approx -0,5$ ). Это показывает, что в данном случае, аналогично этиловым эфирам  $\alpha$  - нитрокарбоновых кислот  $I_4$ /, из пространственных влияний наиболее существенным является увеличение углов связей в процессе диссоциации.

Сравнение закономерностей, определяющих зависимость кислотностей моно- и динитроалканов от их структуры, показывает, что вопрос кислотности карбокислот с различными активирующими группами, способными к таутомерии, необходимо рассматривать отдельно. Корреляционные зависимости возможны только в пределах постоянства таких групп и числа  $\alpha$ -водородных атомов, где статистические веса различных резонансных структур в первом приближении постоянны. Отсутствие же заметного индукционного влияния в случае моонитроалканов можно объяснить высокой энергией истинного карбаниона и возможностью компенсации его небольшого влияния другими факторами.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H.M.E.Cardwell, J. Chem. Soc., 1951, 2442.
2. A.Streitwieser, Jr., J.H.Hammond в книге "Progress in physical organic chemistry", 3, под редакцией S.A.Cohen, A.Streitwieser, Jr., R.W.Taft, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1965, стр. 41.
3. В.И.Словецкий, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1962, 989.
4. С.С.Новиков, А.А.Файнзильберг, В.И.Словецкий, "Корреляционные уравнения в органической химии", 2, Тартуский госуниверситет, Тарту, 1963, стр. 109.
5. А.И.Иванов, В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, В.И.Ерашко, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, Ж Ф Х, 40, 2298 (1966).
6. В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, В.И.Ерашко, Л.И.Биркова, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 655.
7. В.М.Беликов, А.И.Тальвик, Ц.Б.Корчемная, настоящий сборник, 2, № 1, 10 (1965).
8. А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, № 1, 35 (1965).

9. J.L.Burdett, M.T.Rogers, J. Am. Chem. Soc., 86, 2105 (1964).
10. Yung - Ming Chang, Kun Tsai, Yu - Lu Wang, Pu - Kuei Lu, Hua Hsueh Hsueh Pao, 30, 587 (1964); C.A., 62, 13008 g (1965).
11. G.Allen, R.A.Dwek, J. Chem. Soc., 1966, 161.
12. H.O.House, V.Kramer, J. Org. Chem., 28, 3362 (1963).
13. В.О.Пихл, В.Г.Тимотхеус, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, № 2, 16 (1965):
14. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3, № 2, 125 (1966).
15. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3, № 2, 135 (1966).
16. С.О.Хийдмаа, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3, № 2, 62 (1966).
17. N.Kornblum, B.Taub, H.E.Ungnade, J. Am. Chem. Soc., 76, 3209 (1954).
18. Сб. "Органические реакции", 12, изд. "Мир", Москва, 1965, стр. II8.
19. W.E.Noland, P.J.Hartman, J. Am. Chem. Soc., 76, 3227 (1954).
20. H.Wieland, E.Sakellarios, Ber., 53, 201 (1920).
21. L.Henry, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], 37, 162; C., 1899, I, 1154.
22. В.М.Маремяз, В.А.Пальм, настоящий сборник, I, № 2, 85 (1964).
23. W.Kemula, W.Turnovska - Rubaszewska, Roszniki Chem., 37, 1597 (1963).
24. P.J.Krueger, H.D.Mettee, Can. J. Chem., 43, 2888 (1965).
25. И.А.Коппель, настоящий сборник, 2, № 2, 26, (1965).
26. В.И.Словецкий, Л.В.Охлобыстина, А.А.Файнзильберг, А.И.Иванов, Л.И.Бирюкова, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2063.
27. В.М.Беликов, С.Г.Майрановский, Ц.Б.Корчемная, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1960, 1675.

28. Z.Buczowski, T.Urbanski, Spectrochim. Acta, 18, 1187  
(1962).
29. D.Turnbull, S.H.Marion, J. Am. Chem. Soc., 65, 212(1943).
30. G.W.Wheland, J.Farr, J. Am. Chem. Soc., 65, 1433 (1943).
31. M.M.Kreevoy, H.Eyring, J. Am. Chem. Soc., 79, 5121(1957).
32. M.M.Kreevoy, Tetrahedron, 5, 233 (1959).

VAR 54I. I27: 547. 232.

# Effect of Structure of the Mononitroalkanes on Their Acidity

A. Talvik, V. Timotheus, H. Timotheus

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received June 27, 1967

## Summary

pK-values of 1-nitrobutane, 2-nitroethanol, 1-nitro-2-chloroethane, 2-nitrobutane, and 2-nitrooctane have been determined for verification of an assumption about a steric assistance of dissociation of nitroalkanes suggested earlier.

A linear correlation between the acid strength and steric effects is evident from Fig. 3, in which the  $\lg K$ -values of nitrocompounds with a constant hyperconjugation effect are used, and an inductive effect must be excluded. Possible interpretations of this result are discussed, and on the ground of effect of structure on acidity of aci-nitroalkanes, it is assumed to not have a real physical meaning. In Fig. 5 a relationship between  $\lg K - \delta \sum E_s^+$  and  $\Delta n_H + \Delta n_{C-C}/2,5$  for  $\beta$ -position is represented. It shows the hyperconjugation to be operating in the final state, and an effect of a number of  $\alpha$ -hydrogen atoms. The latter is shown to be described by  $\pi$ -conjugation in the best way. So steric and conjugation effect are suggested to be only important factors in reaction under consideration. From this proposal the necessity of the separate analysis of the acidity of carbon acids with different electron-withdrawing substituents of  $R$ -type can be inferred.



# ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ МОНОНИТРОАЛКАНОВ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

А.И. Тальвик, А.Э. Пихл

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
гор. Тарту, Эст.ССР

Поступило 27 июня 1967 г.

В результате исследования зависимости относительной каталитической активности анионов карбоновых кислот<sup>I</sup>/ была предложена гипотеза, что чувствительности изученных реак-  
ционных серий к индукционному эффекту зависят от индукцион-  
ного и гиперконъюгационного влияний в нитроалканах. Однако,  
попытки установления такой перекрестной корреляции не увен-  
чались успехом. Более того, сама зависимость кинетической  
кислотности нитроалканов от их строения оказалась более слож-  
ной, чем предполагалось ранее<sup>2</sup>/. В связи с этим были допол-  
нительно измерены скорости реакций иодирования I-нитропропа-  
на, I-нитробутана, I-нитро-3-метилбутана и I-нитро-2-хлор-  
этана под действием аниона глутаровой кислоты. В случае  
I-нитро-2-хлорэтана измерения проводились также в буферных  
растворах моно- и дихлоруксусных кислот.

## Экспериментальная часть

I-нитропропан был синтезирован из иодистого пропила<sup>3,4</sup>/:  
т.к.  $58,5 \pm 0,5$  °C/59 мм,  $n_D^{20} 1,4015$ .

Все остальные примененные в работе реактивы описаны ранее<sup>I,5</sup>/.

Методика эксперимента и обработка результатов измерений  
была аналогична разработанной нами в <sup>6</sup>/. Исключением был

1-нитро-2-хлорэтан, в случае которого скорость израсходования иода стала независимой от времени только через 5-10 минут от начала реакции. Причины этого будут обсуждены ниже, здесь же отметим только, что при обработке экспериментальных результатов использовался начальный участок кинетической кривой. Рассчитанные средние значения бимолекулярных констант скоростей реакции иодирования нитроалканов приведены в табл. I. В случае 1-нитро-2-хлорэтана были определены также значения предэкспоненциального множителя и энергии активации ( $13,83 \pm 1,14$  и  $23000 \pm 1600$  соответственно), но ввиду низкой точности констант скоростей они являются ориентировочными.

Таблица I

Значения бимолекулярных констант скоростей иодирования (размерность - л моль<sup>-1</sup> сек.<sup>-1</sup>, указаны средние ошибки,  $k_c$  - число статистических степеней свободы).

Нитросоединение	Основание	t °C	k	k <sub>c</sub>
1-нитропропан	HOOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	35	$(7,81 \pm 0,17) \cdot 10^{-5}$	8
1-нитробутан	HOOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	35	$(9,94 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	5
1-нитро-3-метил-бутан	HOOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	35	$(1,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	5
1-нитро-2-хлор-этан	HOOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	25	$(9,39 \pm 0,46) \cdot 10^{-4}$	2
		35	$(2,66 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$	5
		45	$(1,01 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	2
1-нитро-2-хлор-этан	ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	35	$(3,80 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$	3
1-нитро-2-хлор-этан	Cl <sub>2</sub> CHCOO <sup>-</sup>	35	$(5,35 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	6

Специально исследовались возможности определения числа атомов иода, вступающих в нитроалканы при иодировании. Было установлено, что в случае 2-нитропропана, где имеется только один  $\alpha$ -водородный атом, скорости реакций иодирования и бромирования совпадают: при 25° в буферном растворе хлоруксусной кислоты с  $[HA] = 0,1015$  и  $[A^-] = 0,3955$  М соответствующие мономолекулярные константы скоростей равны  $(1,53 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$  и  $(1,65 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$ . В случае нитрометана скорости иодирования и бромирования различны, а скорость израсходования брома повысилась в ходе самой реакции. Исходя из результатов Рейца <sup>7/</sup>, согласно которым для бромирования нитрометана требуется три моля брома, это объясняется большей скоростью последующих стадий бромирования. Нами было показано, что начальная скорость бромирования (соответствует присоединению одного моля брома на моль нитрометана) совпадает со скоростью иодирования: при 25° в буферном растворе хлоруксусной кислоты с  $[HA] = 0,1004$  и  $[A^-] = 0,3971$  М соответствующие мономолекулярные константы скорости равны  $(2,69 \pm 0,21) \cdot 10^{-6}$  и  $(2,80 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$ . Так как при иодировании скорость остается постоянной до полного израсходования иода, константы скорости, определенные из линейной зависимости оптической плотности раствора от времени, соответствуют присоединению одного моля иода. Справедливость этого вывода мы проверяли также путем проведения реакции в условиях избытка иода (см. <sup>8,9/</sup>), где отношение концентраций прореагировавших иода и нитрометана оказалось даже несколько меньше единицы.

На основе полученных результатов можно принять, что для иодирования нитроалканов, в случае которых скорость израсходования иода не зависит от времени, требуется эквивалентное количество иода. В этом отношении, как уже отмечалось, единственное исключение составляет I-нитро-2-хлорэтан. Для иллюстрации на рис. I представлены результаты одного кинетического опыта. Видно, что скорость иодирования в начале повышается, доходит до некоторого предельного значения, а затем начинает падать. Проведение реакции в условиях избытка иода показало, что отношение концентраций про-

реагировавших иода и I-нитро-2-хлорэтана равно 1,2. Такой результат качественно согласуется с зависимостью, представленной на рис. 1: в начале реакции иод присоединяется в эквимолекулярном количестве, с повышением концентрации иодированного продукта скорость израсходования иода увеличивается

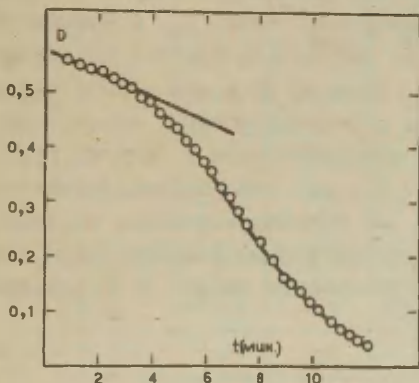


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора I-нитро-2-хлорэтана и иода при 465 мμк от времени (буферный раствор хлоруксусной кислоты с  $[HA] = 0,1007$  и  $[A^-] = 0,0965$  M при  $35^{\circ}$ ).

из-за значительно большей скорости присоединения второй молекулы иода, а понижение скорости в конечной стадии является следствием обратимости второй ступени иодирования. Математический анализ подтвердил обоснованность такого объяснения, но в конечной стадии реакции скорость оказалась несколько повышенной, вероятно, из-за каких-то побочных реакций. Поэтому нами использовался метод начальных скоростей и значения констант скоростей соответствует присоединению эквимолекулярного количества иода.

## Обсуждение результатов

Анализ данных, полученных в этой и более ранней работе<sup>1/</sup>, показывает, что решающим фактором, определяющим кинетическую кислотность нитроалканов, является индукционное влияние заместителей. Однако, если представить данные, относящиеся к нитроалканам с двумя водородными атомами в  $\alpha$ -положении и к одному и тому же аниону (см. табл. 2), в координатах  $\lg k'$  и  $\sum \sigma^*$ , отклонения от линейности заметно превышают возможные ошибки эксперимента. Если же провести прямую через точки для 1-нитро-2-фенилэтана и 1-нитропропана, которые имеют равные гиперконъюгационные характеристики и близкие значения  $E_s^\circ$  — постоянных (см. рис. 2), все отклонения становятся понятными в свете результатов по термодинамическим кислотностям<sup>5/</sup>. Точка для 1-нитро-2-метилпропана отклоняется в сторону меньших скоростей из-за уменьшения числа  $\beta$ -водородных атомов,

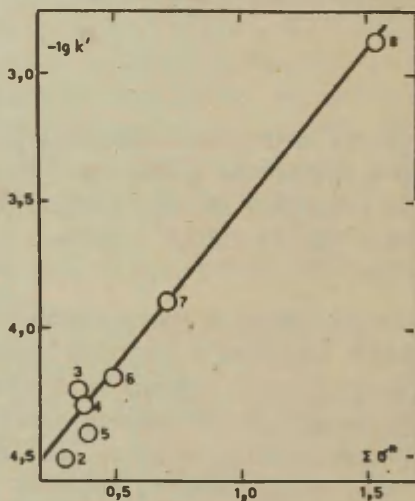


Рис. 2. Зависимость  $\lg k'$  от  $\sum \sigma^*$  для нитроалканов  $RCH_2NO_2$  при  $35^\circ$  (нумерация соответствует табл. 2).



Таблица 2

Значения  $\lg k' = \lg(k/n)$  ионизации нитроалканов под действием аниона глутаровой кислоты и константы заместителей ( $n$ -число ионизируемых атомов водорода, стандартное соединение - 2-нитропропан).

№ п/п	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\Sigma \sigma^*$	E°	$\Delta n_{H^+} \Delta n_{C-C/2,5}$		t°C	-lg k'
					$\alpha$	$\beta$		
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,000	0,00	0,0	0,0	25	5,34
							35	4,82
							45	4,35
2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	0,300	-0,60	0,6	-4,2	25	4,99
							35	4,51
							45	4,07
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	H	0,351*	-0,88	0,6	-3,6	35	4,23
4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	0,375	-0,31	0,6	-3,6	35	4,30
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	0,390	-0,02	0,6	-3,6	35	4,41
6	CH <sub>3</sub>	H	0,490	0,25	0,6	-3,0	25	4,68
							35	4,19
							45	3,73
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		0,705	-0,46	0,6	-3,6	25	4,39
							35	3,89
							45	3,44
8	H	H	0,980	0,50	1,2	-0,6	25	4,43
							35	3,92
							45	3,45
9	ClCH <sub>2</sub>	H	1,540	-0,32	0,6	-4,0	25	3,33
							35	2,88
							45	2,30

\*значение  $\sigma^*$  для изо- C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> рассчитано по формуле

$$\sigma_{XCH_2}^* = -0,100 + 0,204 \sigma_X^* \quad 10/.$$

способных к гиперконъюгации в конечном (активированном) состоянии. Отклонения же точек для нитроэтана, I-нитропропана и I-нитро-3-метилбутана согласуются с предположением о содействии диссоциации пространственных препятствий заместителей. Возможен и другой тип пространственных влияний - препятствия переносу протона II, I2/, но указанное направление влияния не согласуется с таким механизмом I3/.

Обработка экспериментальных данных по уравнению

$$\lg(k/k_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s^* + h (\Delta n_H + \Delta n_{C-C}/2,5), \quad (1)$$

которое основывается на вышеприведенных соображениях, дала результаты, представленные в табл. 3. Как видно из данных 35°, все слагаемые уравнения (I) существенны. Данные, относящиеся к температурам 25 и 45°, ориентировочные, но они также

Таблица 3

Результаты обработки данных табл. 2 по уравнению (I).

t°C	$\rho^*$	$\delta$	h	k	r	s
25	I, 36	-0,09	0,11	0	-	-
35	I, 34±0,03	-0,25±0,05	0,23±0,05	3	0,999	0,26
45	I, 43	-0,05	0,09	0	-	-

показывают ускоряющее действие пространственного и гиперконъюгационного эффектов. В первом приближении при всех температурах можно пользоваться значениями регрессионных коэффициентов, найденными для 35° (обоснованность такого допущения иллюстрирует рис. 3). Если, приняв значения  $\delta$  и  $h$  независимыми от структуры нитроалкана (выше они были определены только для серии  $RCN_2 NO_2$ ) и представить все данные табл. 2 в координатах

$\lg(k'/k_0') + 0,25 \sum E_s^* - 0,23 (\Delta n_H + \Delta n_{C-C}/2,5)$  и  $\sum \sigma^*$ , получим зависимость, представленную на рис. 3. Она показывает наличие еще одного структурного фактора, связанного с числом  $\alpha$ -водородных атомов. Так как отклонения точек для нитрометана и 2-нитропропана являются практически независимыми от температуры, кажется вероятным, что они не связаны с сольватацией и имеют такую же природу, как и в случае

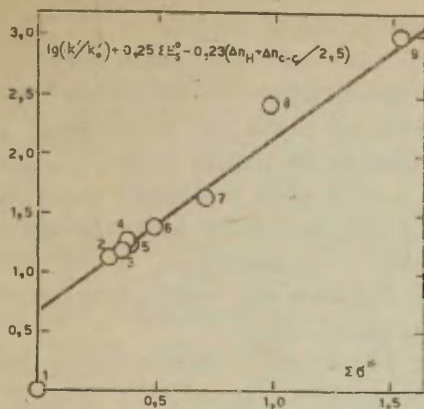


Рис. 3. Зависимость между исправленными константами скоростей и суммой  $\Sigma\sigma$ -постоянных (нумерация соответствует табл.2, размеры точек - наибольшему разбросу данных разных температур).

термодинамических кислотностей <sup>5/</sup>. Величина влияния также зависит от числа  $\alpha$  - водородных атомов (для I-нитроалканов она равна 0,7, а для нитрометана - 0,3), показывая больший ускоряющий эффект первого водородного атома. Следовательно, закономерности, определяющие зависимость кинетической кислотности I-нитроалканов от их структуры, можно объяснить с учетом индукционного, пространственного и гиперконъюгационного эффектов, а сущность влияния числа  $\alpha$  - водородных атомов остается пока неясной.

Свен с сотрудниками <sup>14/</sup>, исходя из факта увеличения кинетического изотопного эффекта  $k_H/k_T$  с ростом реакционной способности атакующего основания, выдвинул предположение, что в активированном комплексе основнокаталитической енолизации связь между основанием и  $\alpha$  - водородным атомом является очень слабой. Разрыв связи между углеродным и водородным атомами близок к завершению и величина изотопного эф-

фекта определяется взаимодействием свободных электронных пар основания и углеродного атома. Показано <sup>15/</sup>, что такая структура активированного комплекса находится в качественном согласии с данными по кинетическим кислотностям цикланов, для которых решающим фактором является  $S$ -характер углерод - водородной связи. На основе же данных Рейца <sup>7/</sup> можно предполагать, что в смысле электронной структуры переходного состояния нет существенной разницы между активированными комплексами ионизации кетонов и нитроалканов, а обе реакции характеризуются наличием относительно мало делокализованной электронной пары на углеродном атоме.

В случае такой структуры активированного комплекса кинетическая кислотность должна проявлять большую чувствительность к индукционному эффекту заместителей, чем термодинамическая кислотность, так как конечное состояние диссоциации характеризуется локализацией свободной электронной пары на кислородных атомах нитрогруппы <sup>5/</sup>. Найденное значение чувствительности к индукционному эффекту ( $I,34$ ) удовлетворяет это требование, но оно даже ниже значений  $\rho^*$  процессов диссоциации, где происходит значительная делокализация электронной пары. Нам кажется, что это свидетельствует о делокализации свободной электронной пары углерода уже в активированном состоянии.

Такой вывод хорошо согласуется с необходимостью учета пространственного и гиперконъюгационного (из  $\beta$ -положения) эффектов. Найденные из корреляционного анализа значения  $|\delta|$  и  $h$  ( $0,25$  и  $0,23$  - см. табл. 3) меньше соответствующих значений для диссоциации ( $0,5$  и  $0,9$  <sup>5/</sup>) и убедительно демонстрируют образование частичной  $C=N$  связи в активированном состоянии.

Нами были подвергнуты корреляционному анализу также некоторые литературные данные, которые могут дать дополнительную информацию о пространственном влиянии заместителей на кинетическую кислотность карбокислот.

В 50% водном диоксане измерено большое количество констант скоростей нейтрализации нитроалканов <sup>16/</sup>, но только

часть из них подходит (в смысле наличия значений соответствующих констант заместителей) для корреляционного анализа. Кроме того, отсутствуют данные для соединений с электроотрицательными заместителями, что заметно снижает надежность разделения индукционных и пространственных влияний. Тем не менее, как видно с рис. 4, для соединений типа  $\text{RCH}_2\text{NO}_2$  с двумя водородными атомами в  $\beta$ -положении наблюдается грубая корреляция с индукционными и пространственными константами ( $\rho^* \approx 1,5$  и  $\delta \approx -0,15$ ). Соединения же, которые имеют в  $\beta$ -положении один водородный атом, отклоняются от этой зависимости тем больше, чем меньше  $E_s^\circ$ -постоянная заместителя. Получается как-будто новая зависимость с положительным значением чувствительности  $\delta \approx 0,45$  к пространственному влиянию.

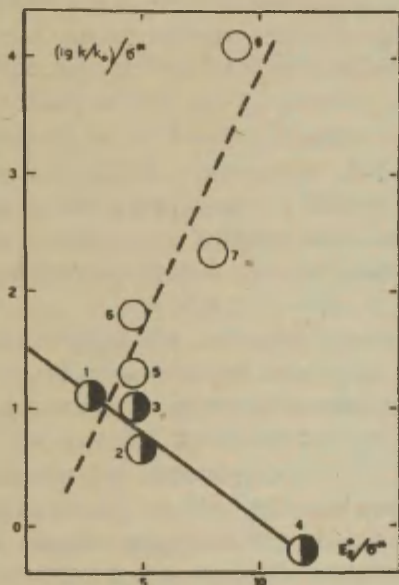


Рис. 4. Зависимость  $\lg(k/k_0)/\sigma^*$  от  $E_s^\circ/\sigma^*$  нитроалканов  $\text{RCH}_2\text{NO}_2$  (данные взяты из 16, 1- $\text{C}_2\text{H}_5$ , 2- $\text{C}_3\text{H}_7$ , 3- $\text{C}_4\text{H}_9$ , 4-нео  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ , 5-цикло  $\text{C}_5\text{H}_9$ , 6-изо  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 7-цикло  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , 8-трет.  $\text{C}_3\text{H}_7$ ).



Создается впечатление, что в случае соединений с  $\rho_{H(p)} = 2(3)$  пространственные влияния ускоряют реакцию, а в случае соединений с  $\rho_{H(p)} = 1$  — замедляют. Такое двойное влияние пространственных эффектов вполне понятно: с одной стороны, рост пространственных затруднений содействуют увеличению углов связей при активации, с другой — экранирует атом  $\alpha$ -водорода. Весьма аналогичное влияние наблюдается в случае реакции элиминирования замещенных 1-ацетокси-2-нитро-1-фенилциклоалканов <sup>17/</sup>, где соотношение эффектов пространственного ускорения и замедления зависит как от конформации, так и от длины цепи. Поражает только узость области перехода между этими крайними случаями — достаточно замены водородного атома на метил (разница всего 0,25 единиц шкалы  $E_s^\circ$ ). Можно было бы думать, что эффект экранирования не описывается шкалой  $E_s^\circ$  (на приведенной зависимости имеется всего 4 точки и она довольно груба), но корреляционный анализ скоростей ионизации кетонов типа  $C_6H_5CHRCOC_6H_5$  по данным Миллса и Смита <sup>18/</sup> говорит также в пользу применимости этой шкалы (см. рис. 5). Поэтому, как нам кажется, приходится допустить, что оба типа пространственных влияний в отдельности описываются  $E_s^\circ$  — постоянными, в то время, как переход от одного крайнего случая к другому невозможно связать с местоположением заместителей в этой шкале.

Из приведенных данных следует, что найденное нами для нитроалканов  $RCN_2NO_2$  пространственное содействие диссоциации не является доказательством отсутствия пространственных затруднений в случае 2-нитропропана. Влияние числа  $\alpha$ -водородных атомов имеет место (нитрометан и 1-нитроалканы должны описываться единым значением  $\delta$ ), но может оказаться "менее аддитивным" из-за наложения пространственных факторов. Следовательно, из сравнения эффектов влияния числа  $\alpha$ -водородных атомов в случаях равновесий и скоростей (отклонение от аддитивности в последнем случае несколько меньше) можно было бы сделать вывод, что для 2-нитропропана некоторое замедление наблюдается, но пока это только предположение.

Таким образом мы пришли к заключению, что результаты проведенного в настоящей работе корреляционного анализа не

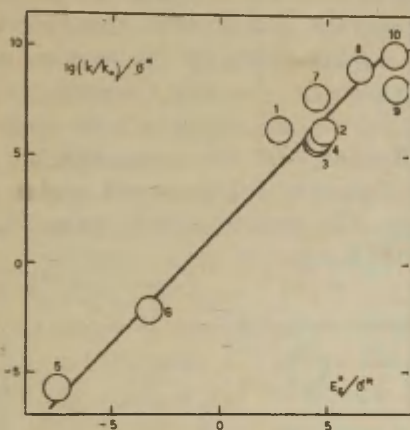


Рис. 5. Зависимость  $\lg(k/k_0)/\sigma^*$  от  $E_s/\sigma^*$  кетонов  $C_6H_5COCH(R)COC_6H_5$  (данные взяты из 18/, 1- $C_2H_5$ , 2- $C_3H_7$ , 3- $C_4H_9$ , 4- $C_5H$ , 5- $C_6H_5C_2H_4$ , 6- $C_6H_5CH_2$ , 7-изо  $C_3H_7$ , 8-изо  $C_4H_9$ , 9-втор.  $C_4H_9$ , 10-трет.  $C_4H_9$ ).

противоречат модели активированного комплекса исследуемой реакции. Хотя Тафтом<sup>19/</sup> приводятся данные, согласно которым кинетическая кислотность фенилкетонов<sup>20/</sup> объясняется только индукционным влиянием, такой результат основан, вероятно, на упущении поправок на число ионизируемых водородных атомов и стехиометрию реакции бромирования. Однако, если все наблюдаемые нами эффекты существенны, необходимо переоценить выводы некоторых более ранних работ. Так результаты анализа кислотностей карбокислот с различными активирующими группами<sup>2, 21, 22/</sup>, полученные при пренебрежении пространственными эффектами, имеют только качественный характер.

Если сравнить результаты корреляционного анализа кинетических и термодинамических <sup>5/</sup> кислотностей, становится понятным отсутствие отчетливой зависимости между ними <sup>23,24/</sup>. В обоих случаях реакционная способность является функцией нескольких структурных факторов и их относительные значения в суммарном эффекте различны. Поэтому симбатность значений  $\lg k$  и  $\lg K$  является скорее исключением, чем правилом (см. рис. 6). Можно ожидать, что она наблюдается в тех случаях, когда реакционная способность определяется только одним структурным фактором, напр. для карбокислот с ароматическими заместителями (см. <sup>25,26/</sup>).

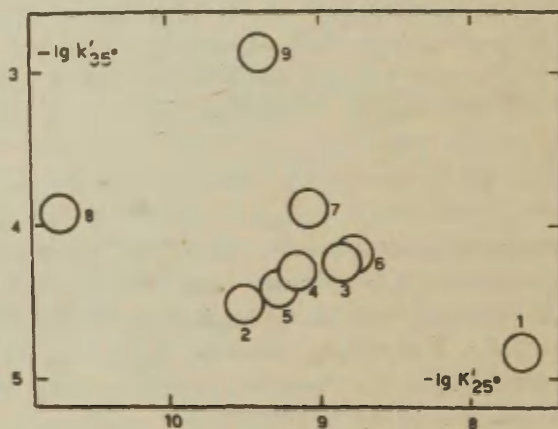


Рис. 6. Взаимосвязь кинетической и термодинамической кислотностей нитроалканов ( $\lg k'$  — из табл. 2,  $\lg K'$  — из <sup>5/</sup>).

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А.Э. Пихл, В.Г.Тимотхеус, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3, № 4,7 (1966).
2. В.М.Беликов, А.И.Тальвик, Ц.Б.Корчемная, настоящий сборник, 2, № 1, 10 (1965).
3. N.Kornblum, В.Тaub, Н.Е.Ungnade, J. Am. Chem. Soc., 76, 3209 (1954).
4. Органические реакции, 12, изд. "Мир", Москва, 1965, стр. II8.
5. А.И.Тальвик, В.Г.Тимотхеус, Х.Р.Тимотхеус, настоящий сборник, 4, № 3,
6. А.Э.Пихл, В.О.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, № 3, 173 (1965).
7. O.Reitz, Z. phys. Chem., A 176, 363 (1930).
8. C.F.Cullis, М.Н.Hashmi, J., Chem. Soc., 1956, 2512.
9. C.F.Cullis, М.Н.Hashmi, J. Chem. Soc., 1957, 3080.
10. В.А.Пальм, "Корреляционные уравнения в органической химии", ТГУ, Тарту, том I, 1962, стр. 3.
11. K.G.Pearson, F.V.Williams, J. Am. Chem. Soc., 75, 3073 (1953).
12. E.S.Lewis, J.D.Allen, J. Am. Chem. Soc., 86, 2022 (1964).
13. J.A.Feather, V. Gold, J. Chem. Soc., 1965, 1752.
14. C.G. Swain, E.C.Stivers, J.F.Reuwer, Jr., L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc., 80, 5885 (1958).
15. H.Shechter, M.J.Collis, R.Dessy, Y.Okuzumi, A. Chem, J. Am. Chem. Soc., 84, 2905 (1962).
16. H.Stone, P.W.K.Flanagan, J.G.Trainham, H.Shechter, Div, of org. chem. of the Am. Chem. Soc., Abstracts of papers of 130-th meeting, Atlantic City, 1956, p.92.
17. F.G.Bordwell, R.L.Arnold, J.B.Biranovski, J. Org. Chem., 28, 2496 (1963).
18. A.K.Mills, A.E.W.Smith, Helv. chim. acta, 43, 1915 (1960).
19. R.W.Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 4231 (1953).
20. D.P.Evans, J.J.Gordon, J. Chem. Soc., 1938, 1434.
21. R.W.Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 5075 (1957).

22. А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, № I, 35 (1965).
23. R.P.Bell, Trans. Faraday Soc., 39, 253 (1943).
24. R.G.Pearson, R.L.Dillon, J. Am. Chem. Soc., 72, 2439 (1953).
25. Д.Н.Курсанов, В.И.Зданович, З.Н.Парнес, ДАН СССР, 128, № 6, 1196 (1959).
26. З.Н.Парнес, В.И.Зданович, Д.Н.Курсанов, ДАН СССР, 132, № 6, 1322 (1960).

УДК 541.127:547.232.



Effect of Structure of the Mononitroalkanes  
on Their Kinetic Acidity

A. Talvik, A. Fihl

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received June 27, 1967.

Summary

For glutarate - catalysed iodination of 1-nitropropane, 1-nitrobutane, 1-nitro-3-methylbutane, 1-nitro-2-chloroethane, and for chloroacetate and dichloroacetate - catalysed iodination of 1-nitro-2-chloroethane, rate data have been obtained. Results are listed in Table 1 and (together with earliest results) in Table 2.

The values of second order rate constants of compounds  $RCH_2NO_2$  were treated according to Eq. (1) (see Table 3). The  $\rho^*$ ,  $\delta$ , and  $h$ -values were found to agree with Swain's transition state model in general, and showing some C-N double bond making to have occurred.

An agreement of this result with kinetic acidity of compounds of other types is discussed.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО  
ГИДРОЛИЗА МНОХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ СИММ. ТРИАЗИНА

Т. Н. Быховская, О. Н. Власов

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
химических средств защиты растений (ВНИИХСЗР)  
Москва

Поступило 7 июля 1967 г.

Целью настоящей работы явилось исследование передачи электронного эффекта заместителя на реакционный центр в ряду замещенных симм. триазинов. Была предпринята попытка установить, сходно ли триазиновое кольцо по способности передачи электронного влияния с бензольным. В литературе не содержится данных по этому вопросу. Был выполнен ряд работ по изучению кинетики гидролиза хлорзамещенных симм. триазинов <sup>1,2,3</sup>, но не было предпринято попытки установить связь между константами скорости и строением заместителей. Косвенно этот вопрос решался в работе <sup>4</sup>, где была обнаружена корреляционная зависимость между величиной теплового эффекта реакции взаимодействия 2-хлор-4,6-дизамещенных триазинов с диэтиламиноом и константами  $\sigma_m$  Гаммета.

Нами была изучена зависимость реакционной способности производных триазинов от констант заместителей на

примере щелочного гидролиза 2-хлор-4,6-дизамещенных симм. триазина х).

Кинетика щелочного гидролиза изучалась аргентометрическим методом по скорости накопления в растворе ионов хлора. Измерения проводились на потенциометре ОР-205 /Венгрия/.

Из-за плохой растворимости хлорпроизводных триазина в воде, гидролиз проводился в водно-этиленгликолевой смеси в соотношении этиленгликоля и воды 3:1. Щелочной гидролиз изучался в широком интервале температур. Щелочь и производные симм. триазина брались в эквимолекулярных соотношениях. Реакция подчинялась второму порядку.

Были определены константы скорости для каждого производного симм. триазина при пяти-восьми температурах. Из полученных данных методом наименьших квадратов определены энергии активации и предэкспоненциальные множители.

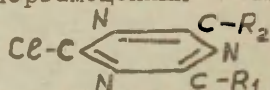
Соединения, приведенные в таблице 1 под номерами 1-7 и 8-11, принадлежат к разным реакционным сериям. Как известно, наличие компенсационного эффекта является необходимым условием применения корреляционных уравнений к данной реакции.

---

х) Соединения синтезированы И. А. Мельниковой, чистота веществ проверялась хроматографически.

Таблица 1.

Значения констант скоростей и параметры уравнения Аррениуса для щелочного гидролиза хлорзамещенных симм. триамина.



№ п/п	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	t °C	K · 10 <sup>2</sup> л/моль-сек.	E ккал	lg A
1	2	3	4	5	6	7
1	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> ONH	70 <sup>0</sup>	0,76	19,22	10,11
			75	1,19		
			80	1,49		
			85	2,46		
			90	3,40		
2	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONH	70	1,27	18,92	10,19
			75	2,04		
			80	2,92		
			85	4,02		
			90	6,16		
3	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> O	25	0,25	15,17	8,49
			40	0,80		
			50	1,83		
			55	2,64		
			60	3,45		
			65	3,98		
			70	7,23		
			75	9,00		
4	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> S	30,5	0,64	14,68	8,39
			40	1,25		
			45	2,45		
			50	2,69		

1	2	3	4	5	6	7
			55	4,23		
			60	5,43		
			70	10,68		
5	$(C_2H_5)_2N$	C1	0	6,28		
			5	11,3		
			10	16,8	13,99	10,02
			16,3	27,4		
			20	38,1		
6	$(C_2H_5)_2N$	$C_3H_5NH$	70	0,17		
			75	0,25		
			80	0,38	18,95	9,32
			85	0,57		
			95	1,16		
			100	1,58		
7	$(C_2H_5)_2N$	$C_2H_5NH$	80	0,29		
			85	0,43		
			90	0,61	19,54	9,58
			95	0,93		
			100	1,27		
8	$i-C_3H_7NH$	$CH_3ONH$	65	0,58		
			70	0,83		
			75	1,24	17,70	9,22
			80	1,84		
			85	2,45		
9	$i-C_3H_7NH$	$C_2H_5ONH$	65	0,84		
			70	1,67		
			75	1,97	19,74	10,72
			80	2,83		
			85	4,92		



1	2	3	4	5	6	7
10	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONH	65	1,00		
			70	1,51		
			75	2,23	18,29	9,85
			80	3,31		
			85	4,72		
			90	6,47		
11	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONH	65	0,79		
			70	1,30		
			75	2,05	21,07	11,55
			80	2,90		
			85	4,60		
			90	7,24		

Как показали Пальм и Экснер, изокинетическое соотношение лучше всего исследовать путем сравнения  $\lg k$  одной и той же реакционной серии при двух разных температурах <sup>5,6</sup>. На рис. 1 приведено сопоставление  $\lg k$  веществ, принадлежащих к первой реакционной серии при 60 и 25 градусах. Для некоторых веществ константы скорости экстраполировались по уравнению Аррениуса. Как видно из рис. 1, изокинетическое соотношение хорошо выполняется. Коэффициент корреляции 0,998. Такой высокий коэффициент корреляции свидетельствует о возможности применения корреляционных уравнений к данной реакции.

На рис. 2 приведена зависимость константы скорости гидролиза тех же соединений от  $\sigma_m$  Гаммета при 60°C <sup>7,8</sup>.

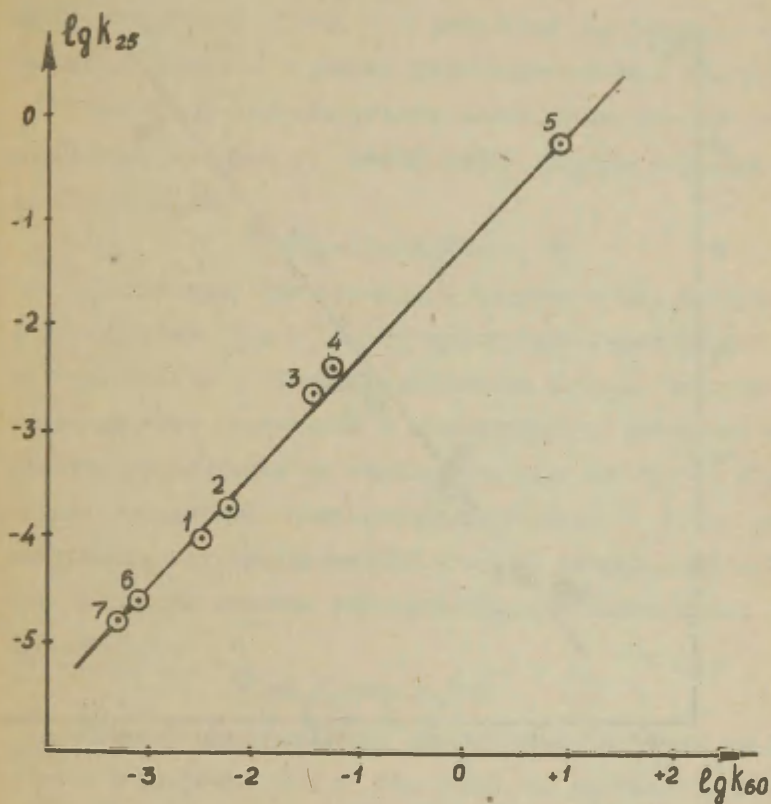


Рис. 1. Сопоставление констант скорости щелочного гидролиза монохлорпроизводных симм. триазина при 60° и 25°. Нумерация соединений в таблице 1.

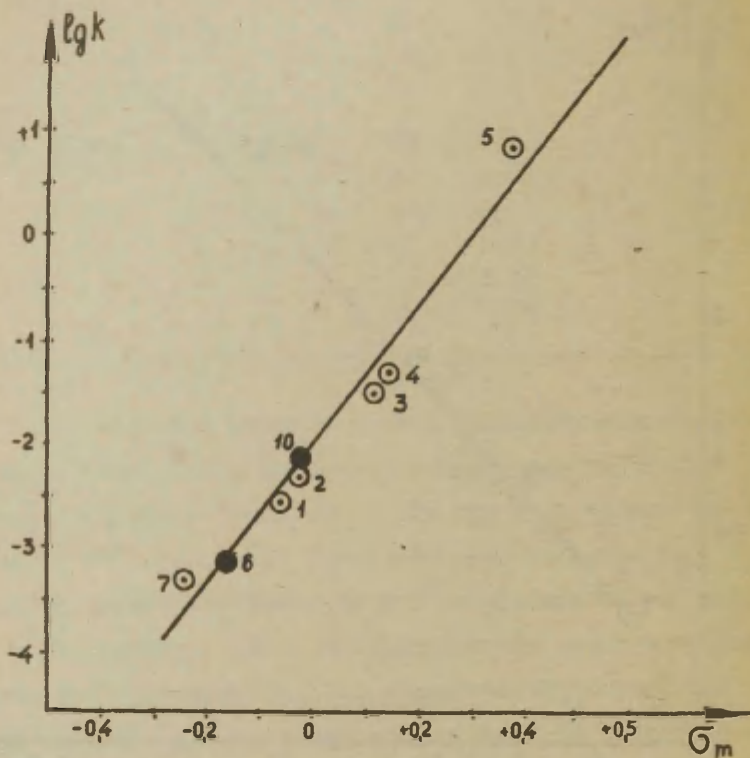


Рис. 2. Зависимость щелочного гидролиза монохлорпроизводных симм. триазина от  $\sigma_m$  Гаммета при  $60^\circ$ . Номера соединений соответствуют номерам в таблице 1.

Константы  $\sigma_m$  Гаммета для сложных заместителей  $\text{CH}_3\text{ONH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}$  были рассчитаны по методу, предложенному в работе <sup>9</sup>. Как следует из рис. 2, константа скорости гидролиза хорошо коррелируется с  $\sigma_m$  Гаммета. Коэффициент корреляции 0,983. Это указывает на приложимость уравнения Гаммета к данной гетероциклической системе.

Поскольку корреляционная зависимость хорошо выполняется, то зная  $\rho$ , можно найти  $\sigma_m$  для заместителя  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}$ .

$$\sigma_{m\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}} = -0,169$$

Соединения, приведенные в таблице 1 под номерами 1 и 8, а также 2 и 9, имеют одинаковые заместители  $\text{R}_2$ , но принадлежат к разным реакционным сериям. Константы скорости этих соединений в исследованном интервале температур практически не отличаются друг от друга. Поэтому все соединения, приведенные в таблице 1, можно рассматривать как принадлежащие к одной реакционной серии. Это позволило оценить величину  $\sigma_m$  для заместителя  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONH}$

$$\sigma_{m\text{C}_3\text{H}_7\text{ONH}} = -0,025$$

Следует отметить, что линейное соотношение между  $\lg k$  и  $E$  не соблюдается. Как видно из рисунка 3, линейная зависимость наблюдается лишь в гомологическом ряду алкилоксиаминопроизводных триазаина.

Нами были определены  $\rho$  при нескольких температурах /см. таблицу 2/.

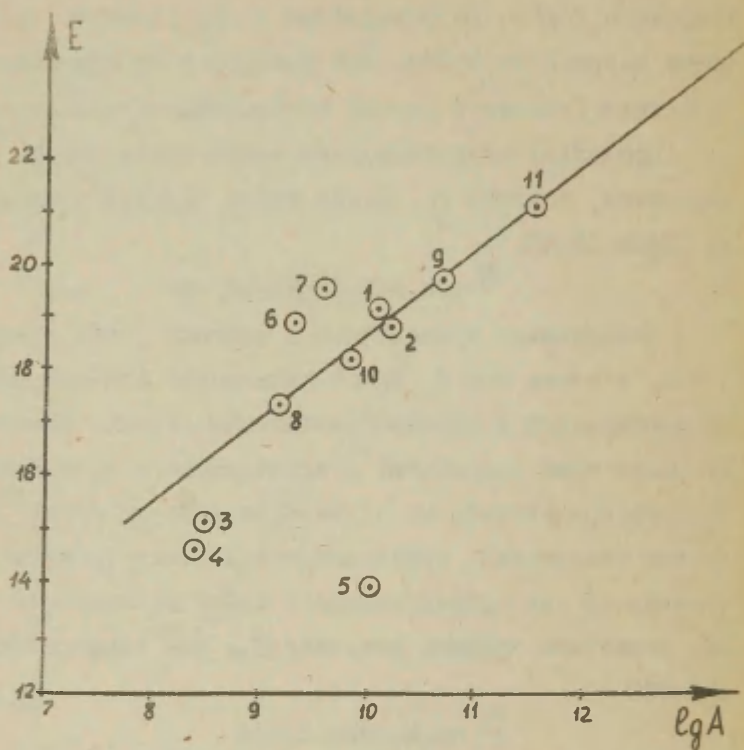


Рис.3. Зависимость  $A$  от  $E$ . Номера соединений соответствуют номерам в таблице 1.



Таблица 2.

Зависимость величин  $\rho$  от температуры.

$t^{\circ}\text{C}$	$\rho$	$\tau$
100	5,87	0,973
80	6,22	0,978
60	6,65	0,983
50	6,88	0,985
0	8,25	0,988

Как видно из таблицы 2, величина  $\rho$  уменьшается с увеличением температуры. Зависимость  $\rho$  от температуры имеет вид:

$$\rho = -0,658 + 2,43 \cdot 10^3/T \quad / 1 /$$

Коэффициенты уравнения 1 были рассчитаны по методу наименьших квадратов. Изокинетическая температура, вычисленная из этого выражения, оказалась равной  $3700^{\circ}\text{K}$ . Она не имеет физического смысла.

Величина  $\rho$  для реакции нуклеофильного замещения в ряду производных симм. триаэина достаточно велика, что свидетельствует о высокой электронной проводимости триаэинового кольца, более высокой, чем проводимость бензольного кольца в реакциях нуклеофильного замещения <sup>10</sup>.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика изучения кинетики щелочного гидролиза 2-хлор-4,6-дизамещенных симм. триазина.
2. Определены коэффициенты уравнения Аррениуса для ряда производных триазина.
3. Обнаружена изокINETическая зависимость для щелочного гидролиза монохлорпроизводных триазина. Показана принципиальная возможность применения уравнения Гаммета к данному классу соединений.
4. Оценены величины  $\sigma_m$  для заместителей  $\text{CH}_2=$   
 $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONH}$

---

Приносим глубокую благодарность И. А. Мельниковой за синтезированные ею вещества.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Horrobin, *J. Chem. Soc.* № 8, 4130 (1963)
2. H. Koopman, *Recueil trav. chim.* 81, № 5, 465 (1962)
3. A. Velnicerin, L. Gavât, L. Tincu Din comun. *J. Cl. chim.*, Vol. 2, S 1, 1957-1962, *Inst cercetari chimice. s.a.* 440-447.
4. А. С. Эстрин, Е. Г. Сочилиин, И. М. Долгопольский, Реакционная способность органических соединений, 3, вып. 3/9/, 111 (1966)
5. В. А. Пальм, Р. В. Визгерт, *ДАН СССР*, 142, 1091 (1962)
6. O. Exner, *Collec. Czechoslov. Chem. Commun* 29, 1094 (1964)
7. Р. У. Тафт мл. Пространственные эффекты в органической химии, гл. 13 (1960)
8. В. А. Пальм, *Успехи химии*, 30, 1069 (1961)
9. Marvin Chaptin, *J. Org. Chem* 28, № 11, 3121 (1963)
10. С. М. Шейн, Л. А. Коворез, Реакционная способность органических соединений, 3, вып. 4/10/, 45 (1966).

ИДН 541. 127 : 547. 87.

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE ALKALINE  
HYDROLYSIS OF MONOCHLOROSUBSTITUTED DERIVATIVES OF  
S-TRIAZINE

T. N. Bichovskaya, O. N. Vlasov  
All Union Research Institute of Plant Protecting Chemicals  
Moscow

Received July 7, 1967.

S U M M A R Y

The alkaline hydrolysis of s-triazine monochloroderivatives has been studied by argentometric method. In this reaction series the following isokinetic relationship is maintained (see Fig. 1. The numbers of compounds correspond to those given in Table 1). Hydrolysis rate constants correlate with Gammet  $\sigma_m$  (see Fig. 2). The values of  $\rho$  were estimated at different temperatures (see Table 2). High values of  $\rho$  testifies high conductivity of the triazine ring. The following equation represents the dependency between  $\rho$  and T:

$$\rho = -0,658 + 2,43 \cdot 10^3/T$$

# ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

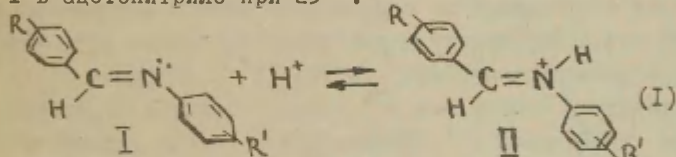
## П. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АНИЛИНОВОМ ЯДРЕ НА ОСНОВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНОВ

В.А.Бренъ, Е.Н.Малышева, В.И.Минкин

Ростовский-на-Дону государственный университет,  
Ростов-на-Дону

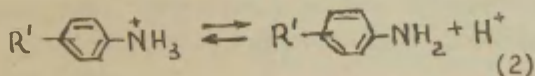
Поступило 21 июля 1967 г.

В предыдущем сообщении<sup>I</sup> было обсуждено влияние заместителей R в альдегидном ядре на основность азометинов I в ацетонитриле при 25° :



Задачей настоящей работы было изучение аналогичного эффекта со стороны заместителей R' в анилиновом кольце. При этом наиболее интересно было попытаться оценить относительный вклад эффекта прямого полярного сопряжения (C) заместителей R' с неподелённой электронной парой протонируемого иминного азота, возможность которого обусловлена неплоским строением молекул азометинов I<sup>2</sup>.

В качестве реакционной серии сравнения, где -C-эффект заместителей R' проявляется наиболее полно, была выбрана реакция ионизации замещённых анилиниевых ионов (2) в идентичных условиях:





## Экспериментальная часть и обработка результатов измерений

### Исходные соединения

Ароматические азометины были получены путём 1-2-х-завого кипячения в этаноле или толуоле эквимольных количеств соответствующих амина и альдегида и очищены многократной перекристаллизацией из подходящего растворителя. Т.пл. полученных азометинов указаны в таблице I.

Ароматические амины были очищены посредством 2-3-х кратной перекристаллизации из подходящего растворителя или перегонкой в вакууме. Т.пл. и Т.кип. соответствовали указанным в литературе.

### Методика измерений

Константы ионизации сопряжённых кислот азометинов и анилиний ионов определялись потенциометрическим титрованием в безводном ацетонитриле при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Описание установки, методики титрования и расчётов термодинамических констант  $pK_a^T$  даны в I. Полученные в данной работе значения  $pK_a^T$  азометинов и замещённых анилинов представлены в таблице I.

### Корреляционная обработка результатов

Вычисления параметров корреляционных уравнений (3) - (5)  $\rho, \tau$ , коэффициентов корреляции  $R$  и среднеквадратичных погрешностей  $\delta$  проводились по методу наименьших квадратов на ЭВМ Минск-12. Составленная программа основана на использовании симметрии матрицы системы нормальных уравнений  $Ax=b$ , допускающей построение только нижнего треугольника матрицы. Полученная матрица обрабатывается методом окаймления. Решение системы получается перемножением обратной матрицы на столбец свободных членов  $x=A^{-1}b$ .

Таблица I - Температуры плавления (кипения) и  $pK_a^T$   
(25° ,ацетонитрил) ароматических азометинов I  
и замещённых анилинов

$R' \backslash R$		H	n-OH	n-OCH <sub>3</sub>	$\mu$ -CH <sub>3</sub>	n-CH <sub>3</sub>	n-F
H	т.пл.°C	51	184	72	30	35	57
	$pK_a^T$	9,87	10,64	10,45	10,01	10,30	9,42
n-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	т.пл.°C	100		143		123	137
	$pK_a^T$	14,01		14,30		14,26	13,52
n-OCH <sub>3</sub>	т.пл.°C	60	187	146	63	93	63
	$pK_a^T$	11,16	12,04	11,83	11,38	11,59	10,62
$\mu$ -Cl	т.пл.°C	167/3мм	143	73	173/3мм	61	37
	$pK_a^T$	8,97	9,68	9,37	9,10	9,20	8,28
n-NO <sub>2</sub>	т.пл.°C	93	168	134	98	124	112
	$pK_a^T$	7,79	8,64	8,40	8,02	8,19	7,26
$R'-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$	$pK_a^T$	10,57	12,33	12,05	10,81	11,25	10,41

Имея в памяти обратную матрицу, легко вычислить среднеквадратичные погрешности. Одна задача, например, при числе параметров  $\mathbf{b}$ , равном 3, для реакционной серии из 14 точек считается в машине примерно 2 минуты.

Преимущества запрограммированного метода перед использованным в программе<sup>3</sup> методом Гаусса заключаются в возможности хранить в памяти машины только нижний треугольник матрицы, для чего требуется не  $2n^2$  (метод Гаусса), а только  $n(n+1)/2$  ячеек памяти, а также в возможности получить на этом же месте обратную матрицу. Метод окаймления требует произведения меньшего числа операций и, следовательно, меньшей затраты машинного времени. Указанные факторы очень

Таблица I (Продолжение)

n-Cl	m-Br	n-Br	n-J	n-COOEt	n-COCH <sub>3</sub>	n-CF <sub>3</sub>	m-NO <sub>2</sub>	n-NO <sub>2</sub>
62	2I0/20mm	66	83	52	65	70	II7	
9,02	8,99	9,00	9,00	8,62	8,30	7,88	7,47	
I53	66	I62		I2I	I5I	II2	I99	
I3,37	I3,I6	I3,30		I3,05	I2,86	I2,49	I2,45	
I20	65	I47	I53	76	85	II2	I24	
IO,44	IO,09	IO,40	IO,40	IO,04	9,80	9,38	9,I2	
		62	72	92		II4	III	
		8,I2	8,I2	7,70		6,85	6,34*	
I32	95	I64	20I	I80	I46	I28	I52	I99
7,I0	7,06	7,I0	7,I3	6,87	6,65*	6,74	6,I8*	6,08*
9,56		9,39	9,40	8,I8	8,I3	8,I6	7,79	6,2I

\* - по точке полунейтрализации

существенны при решении задач на машинах среднего типа.

Обсуждение результатов

В табл.2 представлены параметры корреляции констант ионизации сопряжённых кислот азометинов в реакционных сериях I-Y с помощью уравнения Гаммета

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho \sigma \quad (3)$$

Во всех случаях, как видно из значений коэффициента корреляции  $R$  и  $\bar{\sigma}_p K_a$ , лучшая корреляция достигается при использовании обычных усреднённых величин  $\sigma$ -констант<sup>4</sup>,

Таблица 2 - Корреляционные параметры реакционных серий I-VI по уравнению Гаммета.

№	Реакционная серия	для $\sigma$		
		$\sigma$	R	$\delta_{pk}$
I	<chem>(CH3)2N-c1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)R'</chem>	1,847	0,974	0,04
II	<chem>COc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)R'</chem>	2,519	0,985	0,04
III	<chem>c1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)R'</chem>	2,694	0,981	0,04
IV	<chem>Clc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)R'</chem>	2,758	0,972	0,06
V	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(cc2)R'</chem>	2,173	0,966	0,04
VI	<chem>Nc1ccc(cc1)R'</chem>	4,838	0,976	0,09

Таблица 3 - Корреляционные параметры уравнения Юкава-Цуно (4)

Р. серия	$\rho^\circ$	$\tau_{ю-ц}$	R	$\delta_{pk}$	$\delta\rho^\circ$	$\rho K_{\text{выч}}$	$\rho K_{\text{найд}}$
I	2,136	0,049	0,984	0,04	0,121	13,94	14,01
II	2,844	0,094	0,970	0,06	0,208	11,24	11,16
III	2,901	0,215	0,978	0,06	0,192	9,88	9,87
IV	2,938	0,197	0,979	0,07	0,223	8,90	8,97
V	2,494	0,085	0,958	0,06	0,214	7,90	7,79
VI	4,528	0,504	0,981	0,07	0,312	10,71	10,57

Таблица 2 (Продолжение)

		для $\sigma^-$					
$\delta_f$	$pK^{\circ}_{\text{выч}}$	$Q$	$R$	$\delta_{pK}$	$\delta_f$	$pK^{\circ}_{\text{выч}}$	$pK^{\circ}_{\text{нрич}}$
0,100	13,84	1,297	0,864	0,09	0,171	13,78	14,01
0,091	11,09	1,877	0,902	0,09	0,179	11,07	11,16
0,107	9,75	2,048	0,935	0,08	0,156	9,73	9,87
0,154	8,75	2,058	0,930	0,09	0,188	8,76	8,97
0,117	7,76	1,607	0,871	0,09	0,178	7,73	7,79
0,220	10,59	3,590	0,969	0,10	0,185	10,62	10,57

Таблица 4 - Корреляционные параметры уравнения (5)

Р. серия	$Q_1$	$Q_c$	$R$	$\delta_{pK}$	$\delta_{Q_1}$	$\delta_{Q_c}$	$pK^{\circ}_{\text{выч}}$
I	1,986	0,994	0,946	0,10	0,236	0,153	14,05
II	2,494	1,600	0,943	0,11	0,286	0,191	11,30
III	2,634	1,781	0,965	0,09	0,241	0,161	9,95
IV	2,738	1,747	0,974	0,09	0,243	0,163	9,01
V	2,239	1,298	0,927	0,10	0,273	0,162	7,95
VI	3,930	3,495	0,973	0,13	0,368	0,227	10,73



что свидетельствует о сравнительно небольшом вкладе  $-C$ -эффекта электронодефицитных заместителей в изменения свободной энергии реакции (I).

Подтверждением этому служат результаты таблицы 3, в которой представлены данные корреляции серий I-Y по уравнению Юкава-Цуно

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho^0(\sigma^0 + \tau \Delta\sigma_c^-) \quad (4),$$

где  $\Delta\sigma_c^- = \sigma^- - \sigma^0$

Величины  $\tau$ , характеризующие степень сопряжения заместителей с реакционным центром, гораздо ниже в сериях азометинов I-Y по сравнению с анилиновой серией UI, где  $-C$ -эффект проявляется полностью.

Вывод о значительно меньшей роли конъюгативных эффектов заместителей  $R'$  в реакционных сериях I-Y (обозначения табл.2) вытекает также из анализа величин констант ионизации с помощью уравнения

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_2 \sigma_2 + \rho_c^- \sigma_c^- \quad (5)$$

где  $\sigma_c^- = \sigma^- - \sigma_2$

Легко видеть (табл.4), что соотношение между константами чувствительности реакции к индукционным ( $\rho_2$ ) и конъюгативным эффектам заместителей в реакционных сериях I-Y значительно отличается от анилиновой серии UI.

Табл.5 содержит результаты количественной оценки  $J, M, C$ -эффектов заместителей в реакции (I). Аналогичный анализ, проведенный в соответствии с процедурой, рассмотренной в<sup>5</sup> и подробно описанной в предыдущем сообщении<sup>1</sup>, выполнен для реакционной серии UI.

По оказываемому ими влиянию  $R'$ -заместители азометиновых серий I-Y можно условно разделить на три группы.

К первой относятся типичные электронодоноры:  $n$ -ОН,

$n$ - $\text{OCH}_3$ ,  $n$ - $\text{CH}_3$ . Их влияние обусловлено, главным образом, проявлением М-эффекта.

Вторую группу можно составить из  $n$ -галогенозаместителей, которые преимущественно оказывают индукционное влияние на положение равновесия реакции (I), однако, существенным является и +М-эффект.

В третью группу входят  $m$ -заместители и электроноакцепторы, проявляющие, в основном, -I-эффект. Однако, у таких заместителей как  $n$ - $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $n$ - $\text{COCH}_3$ ,  $n$ - $\text{CF}_3$ ,  $n$ - $\text{NO}_2$  проявляются заметные -М и -С-эффекты.

Заместители  $R'$  анилиновой серии VI подчиняются, в общем, той же классификации, однако -С-эффект у электроноакцепторных групп выражен гораздо ярче, хотя он меньше I-эффекта и сравним с -М-эффектом.

Резюмируя, можно считать, что основным результатом проведённого исследования является указание на сравнительно небольшую роль эффекта прямого полярного сопряжения заместителей в аминном ядре азометинов на их основность. Этот вывод является несколько неожиданным с точки зрения хорошо установленного неплоского строения молекул азометинов, допускающего сопряжение  $n$ -электронов азота с  $\pi$ -электронами  $n$ - $R'$ -заместителей (обзор см. в <sup>6</sup>). Следует однако иметь в виду, что основность азометинов определяется не только нуклеофильностью  $n$ -электронов, но и электронной плотностью на  $\pi_N$ -орбитали, причём, последний фактор имеет, по-видимому, более важное значение.

Интерпретация результатов измерений осложняется также неоднородностью реакционных серий I-V: степень акомпланарности молекулы азометина заметно зависит от природы  $R'$  и не является постоянной в пределах всей реакционной серии.

Недостаточное проявление эффекта прямого полярного сопряжения возможно вследствие влияния ацетонитрила как растворителя менее полярного, чем вода <sup>5, 7</sup>.

В последующих сообщениях данной серии будет сделана попытка дать более подробную теоретическую интерпретацию полученных результатов.

Таблица 5 - Индукционная (J), мезомерная (M) составляющие свободной энергии и составляющая прямого полярного сопряжения (C), ккал/моль

Реакц. ЭФ- серия фект		H	n-OH	n-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	m-CH <sub>3</sub>	n-CH <sub>3</sub>	n-F	n-Cl
I	J	0		-0,677		0,135	-1,408	-1,273
	M	0		1,143		0,302	0,913	0,486
	C	0		-0,071		-0,096	-0,173	-0,086
II	J	0	-0,851	-0,851	0,170	0,170	-1,769	-1,599
	M	0	1,355	1,471	0,101	0,412	1,110	0,552
	C	0	0,696	0,293	0,028	0,005	-0,077	0,065
III	J	0	-0,891	-0,898	0,180	0,180	-1,868	-1,688
	M	0	1,413	1,531	0,097	0,414	1,195	0,620
	C	0	0,536	0,158	-0,086	-0,007	0,059	-0,091
IV	J	0	-0,934	-0,934	0,186	0,186	-1,942	
	M	0	1,455	1,575	0,094	0,414	1,261	
	C	0	0,447	-0,096	-0,103	-0,287	-0,259	
V	J	0	-0,764	-0,764	0,153	0,153	-1,588	-1,435
	M	0	1,206	1,308	0,086	0,357	1,009	0,517
	C	0	0,717	0,288	0,075	0,035	-0,145	-0,023
VI	J	0	-1,341	-1,341	0,269	0,269	-2,788	-2,519
	M	0	2,144	2,328	0,164	0,657	1,738	0,853
	C	0	1,597	1,031	-0,105	0,001	0,832	0,289

Таблица 5 (Продолжение)

$\mu$ -Br	$n$ -Br	$n$ -I	$n$ -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n$ -COCH <sub>3</sub>	$n$ -CF <sub>3</sub>	$\mu$ -NO <sub>2</sub>	$n$ -NO <sub>2</sub>
-1,219	-1,219		-0,813		-1,110	-1,706	-1,706
0,112	0,461		-0,527		-0,113	-0,333	-0,420
-0,052	-0,211		0,031		-0,345	-0,034	-0,001
-1,531	-1,531	-1,327	-1,021		-1,395	-2,144	-2,144
0,057	0,522	0,279	-0,764		-0,234	-0,572	-0,688
0,015	-0,028	0,011	0,257		-0,225	0,287	0,049
-1,616	-1,616	-1,401	-1,078		-1,473	-2,263	-2,263
0,113	0,587	0,332	-0,743		-0,189	-0,507	-0,626
0,304	-0,158	-0,118	0,115		-0,479	0,056	-0,385
	-1,681	-1,457	-1,120			-2,353	-2,353
	0,639	0,375	-0,723			-0,452	-0,572
	-0,117	-0,077	0,111			-0,086	-0,661
-1,374	-1,374	-1,191	-0,917	-0,818	-1,252	-1,923	-1,923
0,080	0,490	0,273	-0,648	-0,508	-0,176	-0,458	-0,561
0,297	-0,057	0,018	-0,310	-0,194	-0,004	0,186	0,151
	-2,413	-1,682	-1,608	-1,502	-2,197	-3,377	-3,377
	0,807	0,424	-1,232	-0,968	-0,396	-0,945	-1,131
	-0,004	-0,071	-0,420	-0,858	-0,694	0,531	-1,439

## Л и т е р а т у р а

1. В.И.Минкин, В.А.Брень, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 4, №1, 112 (1967)
2. В.И.Минкин, ЖФХ, 41, 556 (1967)
3. А.Р.Ихер, Ю.К.Кихо, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2, № 2, 108 (1965)
4. H.H.Jaffe, Chem.Revs., 51, 191 (1951)
5. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, разд.Ш, Изд.РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
6. В.И.Минкин, Ю.А.Жданов, Е.А.Медянцева, Ю.А.Остроумов, Азометины (материалы симпозиума в Харькове, 1965 г.) Изд. РГУ. Ростов-на-Дону, 1967.
7. P.H.Wells, Chem. Revs., 63, 171 (1963).

УДК 541.127: 547.551.



Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds.  
11. The Influence of Aniline Substituents on the Basicity  
of Aromatic Azomethines.

V.A. Bren, E.N. Malysheva, V.I. Minkin

Chemistry Department, Rostov-on-Don State Uni-  
versity, Rostov-on-Don

Received July 21, 1967.

S u m m a r y

The ionization constants of substituted anilines and 5 reaction series of aromatic azomethines with fixed substituent R in aldehydic and varied substituents R' in amine nucleus have been determined in acetonitrile at  $25 \pm 0,1^\circ$ .

The ionization constants values are better correlated by Hammett  $\sigma$ -constants than by nucleofylic constants  $\delta^-$ . In this case the basicity of imine nitrogen is obviously determined by  $\Pi$ -electrons of  $C=N$ - group in more extent than p-electron pair.

The Taft-Lewis method was used for quantitative separation of I, M and C-effects of amine substituents on reaction ionization free energy. The influence of electron released p-substituents is caused mainly by their M-effect. The p-halogens showed their I- and M-effects and m-substituents showed their I-effect. Such substituents as  $p\text{-COOC}_2\text{H}_5$ ,  $p\text{-COCH}_3$ ,  $p\text{-CF}_3$  and  $p\text{-NO}_2$  revealed -M and -C-effects.

The correlation parameters and I-, M-, C-effects values were calculated by electron-computer Minsk-12. The matrix was compiled for the system of normal equations  $Ax=b$ . The matrix reverse was made by "border" method.

The ionization constants values of 14 substituted anilines and 65 azomethines, correlation parameters and components of free energy changes are tabulated.

О ФИЗИЧЕСКОМ СОДЕРЖАНИИ ТАФТОВЫХ ИНДУКЦИОННЫХ  
КОНСТАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Л.А.МАЙ

Институт неорганической химии Академии наук  
Латвийской ССР, Рига

Поступило 28 июля 1967 г.

Индукционные (полярные) константы Тафта ( $\sigma^*$ ), характеризующие "эффективную электроотрицательность" заместителей, являются, как известно, количественной мерой сложного комплекса электронных факторов (эффектов). Указывается, что  $\sigma^*$  определяется собственной электроотрицательностью атомов группы, гибридизацией, электростатическим полем (единичного заряда или диполя), сопряжением (резонансом) внутри группы и др.<sup>1-3</sup> В целом не существует никакой корреляции между величинами  $\sigma^*$  и величинами электронного сродства (E), потенциала ионизации (I) заместителя и суммы E + I, характеризующей, как известно, "электроотрицательность", определяемой — для элементов — по различным шкалам (Полинг, Малликен и др.) или вычисляемой различными косвенными способами<sup>4</sup> (ср.<sup>1</sup>). Ставшая обиденной корреляция различных физических величин (дипольных моментов или эффективных зарядов, сдвигов частот ИКС, химических сдвигов ЯМР и т.д.) с константами  $\sigma^*$  или их суммой ввиду сложной природы

коррелируемых параметров не вскрывает физический смысл констант  $\sigma^*$ , а доказывает лишь наличие прямой связи между данной величиной и электронным фактором или её обусловленность электронным фактором, что само собой часто не представляет эвристической ценности. В настоящей работе сделана — насколько нам известно, впервые — попытка подойти к сущности констант  $\sigma^*$ , представляя их как функцию параметров, имеющих непосредственный и ясный физический смысл. Таковыми параметрами являются электронное сродство (E), характеризующее электрон оакцепторную способность и (хотя бы количественно) энергию низшей вакантной орбитали, и потенциал ионизации (I), характеризующий электрон одонорные свойства заместителя и энергию его высшей заполненной орбитали<sup>5,6</sup>.

В свое время мы указали<sup>7,8</sup>, что отклонение произведения электронного сродства (E) заместителя X и показателя ионизации ( $\rho K$ ) соответствующих монозамещённых уксусных кислот  $XCH_2COOH$  от постоянной величины в принципе может дать возможность разграничить "чисто индуктивный" эффект заместителя X от эффекта сопряжения. Постулируя

$$\rho K = \frac{a}{E} + \frac{b}{C} \quad (A),$$

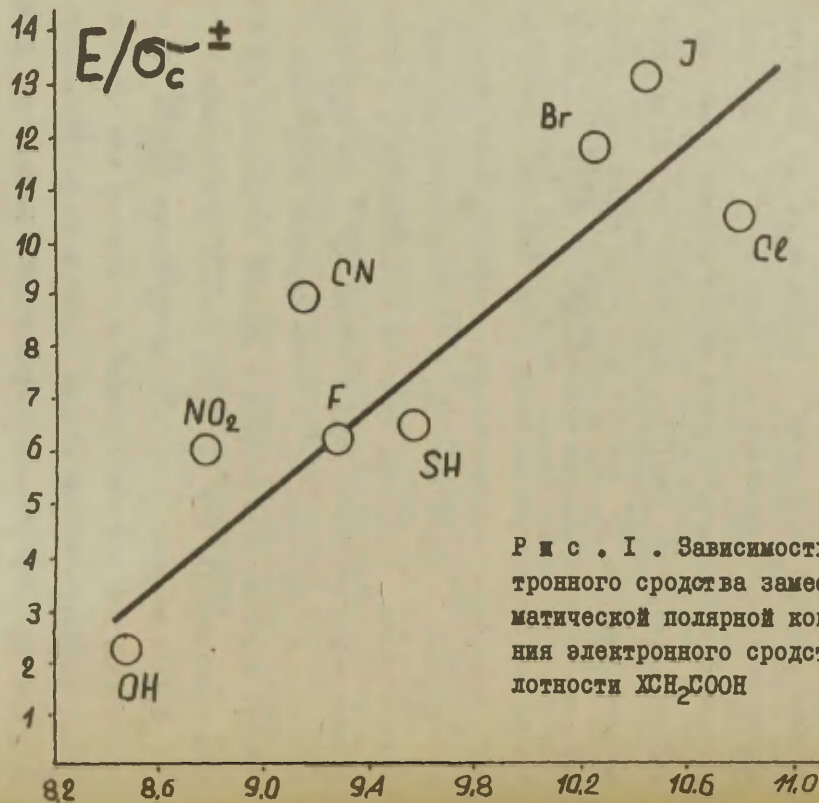
где  $a$ ,  $b$  — константы для определённого набора заместителей,  $C$  — какая-нибудь характеристика эффекта сопряжения, мы получаем выражение

$$E_{pK} = a + b \frac{E}{C} \quad (Б),$$

очень удобное для корреляционного анализа. В качестве характеристики  $C$  мы взяли 1) "резонансные константы"  $\sigma_R^{\circ 9}$ , 2) "ароматические полярные константы"  $\sigma_C^+$  или  $\sigma_C^{-3}$  (все они являются количественной мерой способности  $+C$  или  $-C$  — заместителей к "полярному"<sup>3</sup> сопряжению), 3) потенциал ионизации  $X(I)^{10}$  (величины  $B$  — также по <sup>10</sup>). Результаты вычислений и их статистические характеристики приведены в таблице I (см. также рис. I-4). Для первых двух корреляций значения констант  $\sigma$  брались без учёта знака. Как видно, наиболее тесны корреляции между  $E_{pK}$  и  $E/I$ , причем выявляется резкая граница между двумя классами заместителей — водородом и алифатическими углеводородными (алкильными) группами, с одной стороны, и "электроотрицательными" заместителями, с другой. Известно принципиальное отличие (полное несоответствие) шкал констант  $\sigma^{\circ}$  для этих двух классов (см., например, <sup>3, II</sup>). Таким образом, разделение "чисто" индукционного эффекта и эффекта сопряжения при помощи уравнений (А) или (Б) можно считать доказанными.

Тесная корреляция между произведениями  $E_{pK}$  и соотношениями  $E/I$  для заместителей  $X$  = водород или алкильные группы допускает весьма точную оценку  $E$  из соответствующего уравнения регрессии, преобразуемого в удобный для вычислений вид

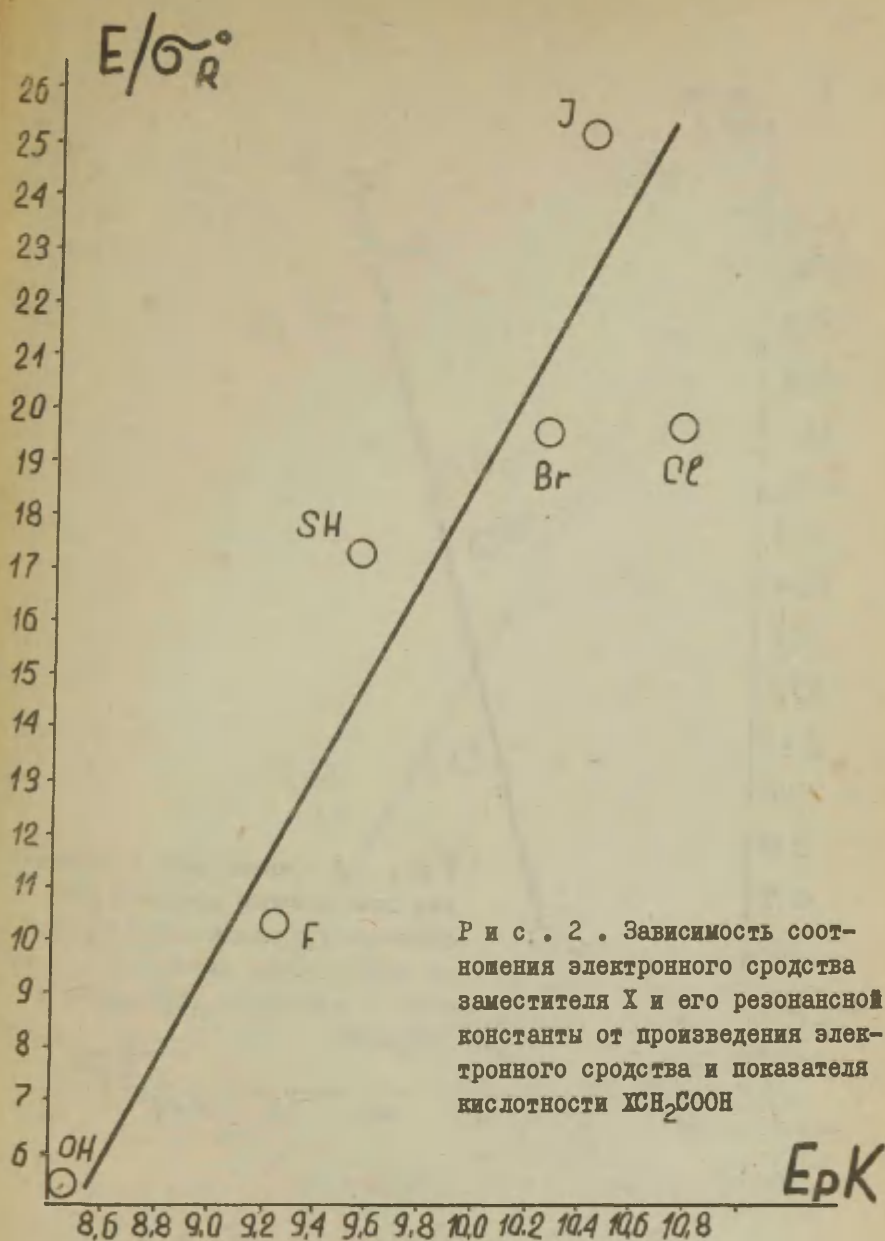
$$E^{-1} = a_{pK} - b I^{-1} \quad (В).$$

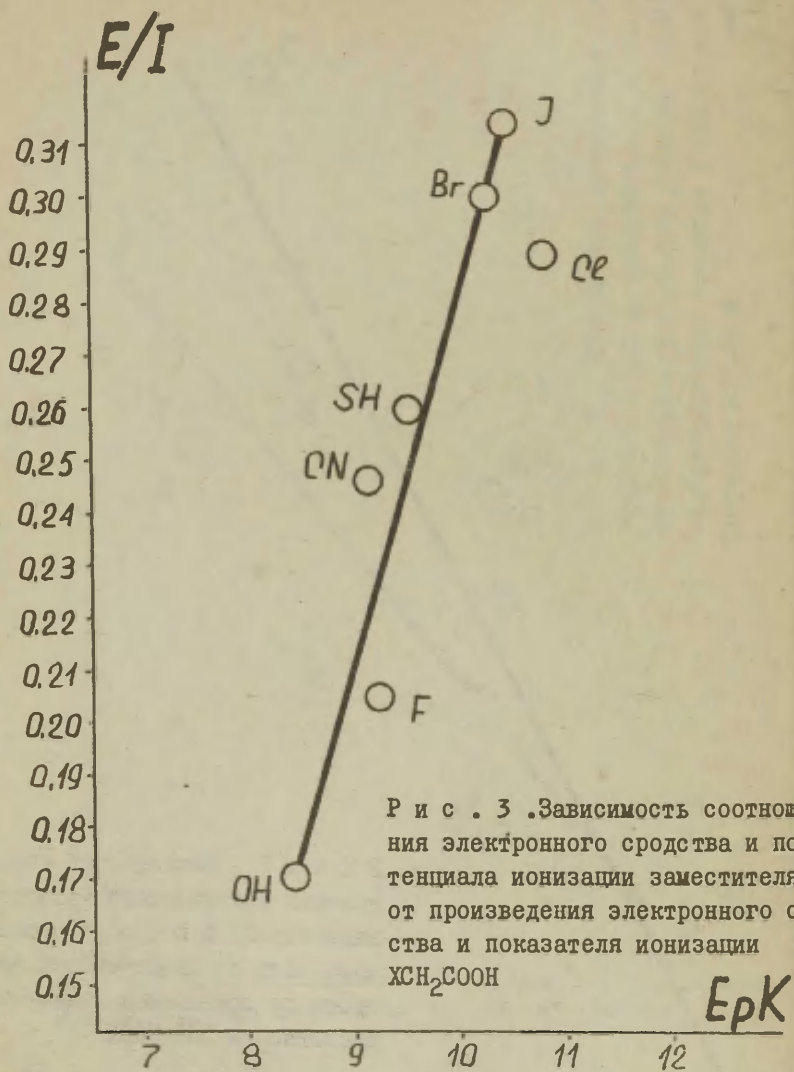


Р и с . I . Зависимость соотношения электронного сродства заместителя X и его ароматической полярной константы от произведения электронного сродства и показателя кислотности  $XCH_2COOH$

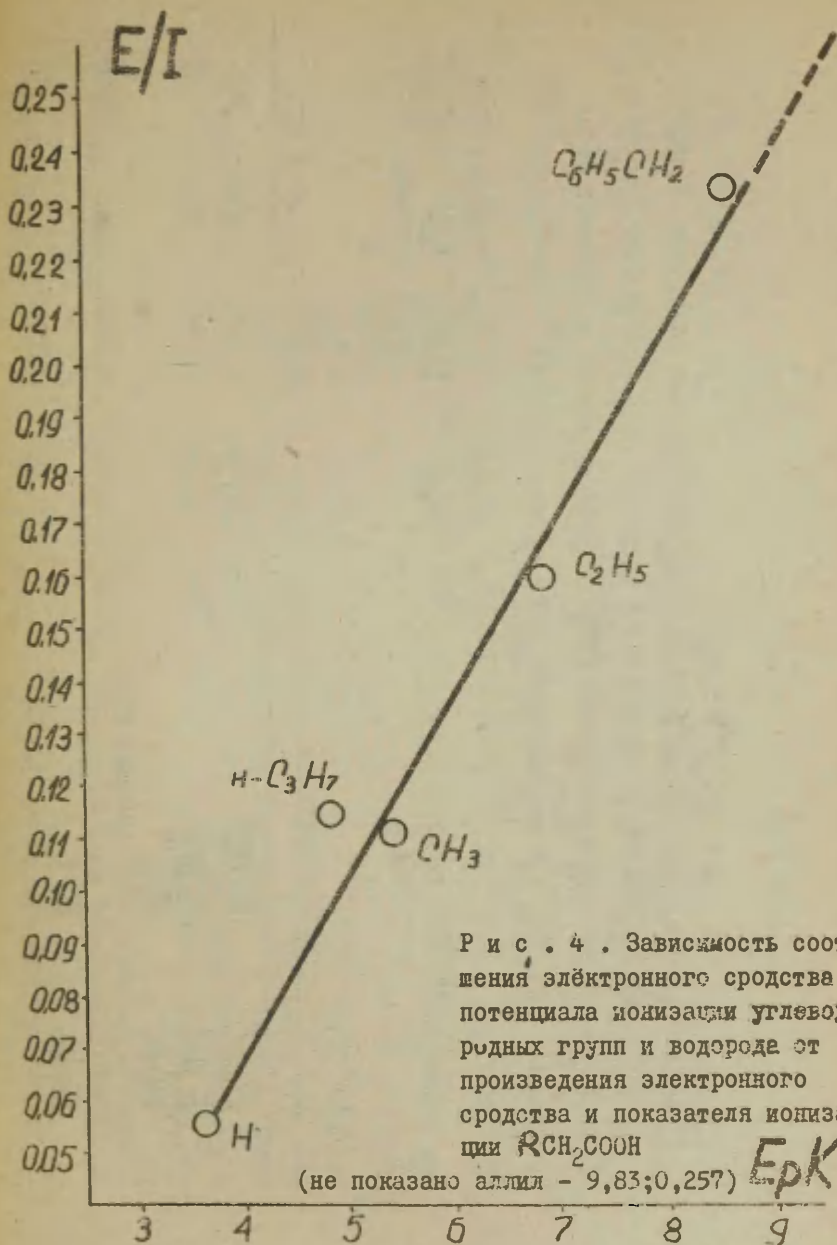
$E_{pK}$







Р и с . 3 . Зависимость соотношения электронного сродства и потенциала ионизации заместителя X от произведения электронного сродства и показателя ионизации  $XCH_2COOH$



Р и с . 4 . Зависимость соотношения электронного сродства и потенциала ионизации углеводородных групп и водорода от произведения электронного сродства и показателя ионизации  $RCH_2COOH$

(не показано аллил - 9,83;0,257)

ЕрК

Таблица № I

Характеристика некоторых корреляций между показателями ионизации ( $pK$ ) кислот  $XCH_2COOH$ , потенциалами ионизации ( $I$ ), электронным сродством ( $E$ ), "резонансными константами" ( $\sigma_R^\circ$ ), "ароматическими полярными константами" ( $\sigma_c^+$ ,  $\sigma_c^-$ ) и индукционными константами Тафта ( $\sigma^*$ ) заместителей  $X$

Корреляция	Число пар	Коэффициент корреляции	Средне-квадратичная ошибка коэффициента корреляции	Значение критерия Стьюдента	Доверительная вероятность, %
I	2	3	4	5	6
$E_{pK} \dots E/\sigma_c^\pm$	8 <sup>1)</sup>	0,868	0,087	4,3	>99
$E_{pK} \dots E/\sigma_R^\circ$	6 <sup>2)</sup>	0,904	0,075	4,2	97
$E_{pK} \dots E/I$ для водорода и алифатических углеводородных групп	6 <sup>3)</sup>	0,990	0,078	14,3	>99,9
$E_{pK} \dots E/I$ для электроотрицательных групп	7 <sup>4)</sup>	0,913	0,063	5,0	99,1

(продолжение)

I	2	3	4	5	6
$\sigma^* \dots\dots I$ для водорода и алифатических углеводородных групп	9 5)	0,997	0,001	45,8	>99,9
$\sigma^* \dots\dots (I + E)$ для водорода и алифатических углеводородных групп	9 5)	0,994	0,004	24,0	>99,9
$(E^{-1} + 2I^{-1}) \dots\dots \sigma^*$ для электроотрицательных групп	7 6)	-0,992	0,006	17,8	>99,9

1) F, Cl, Br, J, OH, SH, CN, NO<sub>2</sub>.

2) F, Cl, Br, J, OH, SH.

3) Водород, метил, этил, н-пропил, бензил, аллил,

4) F, Cl, Br, J, CN, OH, SH.

5) Водород и все алкильные группы до C<sub>4</sub> включительно.6) F, Cl, Br, J, CN, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, OH



Для водорода и алкильных групп ( $X=R$ ) (по соображениям точности мы исключаем аллил, бензил и другие группы, содержащие  $\pi$  - электронную систему в непосредственной близости к  $CH_2$ -группе)  $a = 0,5$ ,  $b = 14,3$ . В табл.2 приведены некоторые результаты. точность\*) которых для  $H$  и  $R$  лежит между 2,5 и 6% (при погрешности потенциала ионизации  $\pm 0,05$  эв и погрешности значения  $pK \pm 0,06$ ).

Поскольку корреляция между  $E_{pK}$  и  $E/I$  для электроотрицательных заместителей не тесна, оценка  $E$  таких заместителей может быть лишь грубой (уравнение (B),  $a = 0,19$ ,  $b = 3,3$ ) ( $CN \sim 4$ ,  $COOH \sim 6,3$ ,  $NH_3 \sim 3,1$  (?),  $OH \sim 2,1$ , фенил  $\sim 2,1$  эв).

Как известно, величины  $E$  весьма трудно доступны измерению и оценке, чем и объясняется ограниченность набора данных по электронному средству и относительно низкая - в большинстве случаев - точность последних. Возможно, что предложенные здесь методы оценки (уравнения (B) и (3) - см. дальше) в некоторой степени восполняют этот пробел.

\*) Закон распространения ошибок даёт для  $E = I(aIpK - b)^{-1}$  при ошибках  $I \Delta I$  и  $pK \Delta pK$  относительную ошибку  $E$

$$\frac{\Delta E}{E} = [I(aIpK - b)]^{-1} \sqrt{b^2(\Delta I)^2 + a^2 I^4 (\Delta pK)^2} \approx \\ \approx a IpK (aIpK - b)^{-1}.$$

Таблица 2

Электронное сродство (Е) алкильных  
групп (R)

R	Е (эВ)	
	Вычислено по (В)	Значения, указанные в литературе <sup>10</sup>
Метил	1,02	~ 1,08
Этил	1,27	1,4; 0,9 <sup>4</sup>
Н-пропил	1,27	1,0
Изопропил	1,72	~ 1,0
Н-бутил	1,29	-
Изобутил	1,40	-
Втор.бутил	1,62	-
Трет.бутил	1,75	-
Водород	0,75	0,747

Наличие тесной линейной корреляции между произведе-  
ниями  $E\rho K$  и соотношениями  $E/I$  заместителей позволяет  
подойти к сущности индукционных констант Тафта ( $\sigma^*$ ).  
Действительно, если

$$\rho K = \frac{a}{E} + \frac{b}{I} \quad (Д),$$

то

$$\rho K' - \rho K = \rho^* \sigma^* = \rho K' - \left( \frac{a}{E} + \frac{b}{I} \right) \quad (Е),$$

где  $pK'$  — показатель ионизации пропионовой кислоты, поскольку ку "0-точка" шкалы констант  $\sigma^*$  соответствует  $X = CH_3$ . "Константа чувствительности"  $\rho^*$  к полярному замещению в данной серии является постоянной (по крайней мере, в первом приближении) для всего множества электроотрицательных заместителей ( $\rho^* \approx 0,66$ ). Проведенная нами корреляция  $\sigma^*$  7 таких заместителей (галогены,  $CN$ ,  $OH$ ,  $\dot{N}(CH_3)_3$ ) со суммой  $(E^{-1} + 2I^{-1})$  (рис.5) даёт коэффициент корреляции 0,992 со среднеквадратичной ошибкой 0,006 и критерием Стьюдента 17,8, соответствующим доверительной вероятности  $> 99,9\%$  (табл. I).

Соответствующие уравнения регрессии:

$$\sigma^* = 7,366 - 10,257(E^{-1} + 2I^{-1}) \quad (Ж)$$

$$(E^{-1} + 2I^{-1}) = 0,714 - 0,096 \sigma^* \quad (3).$$

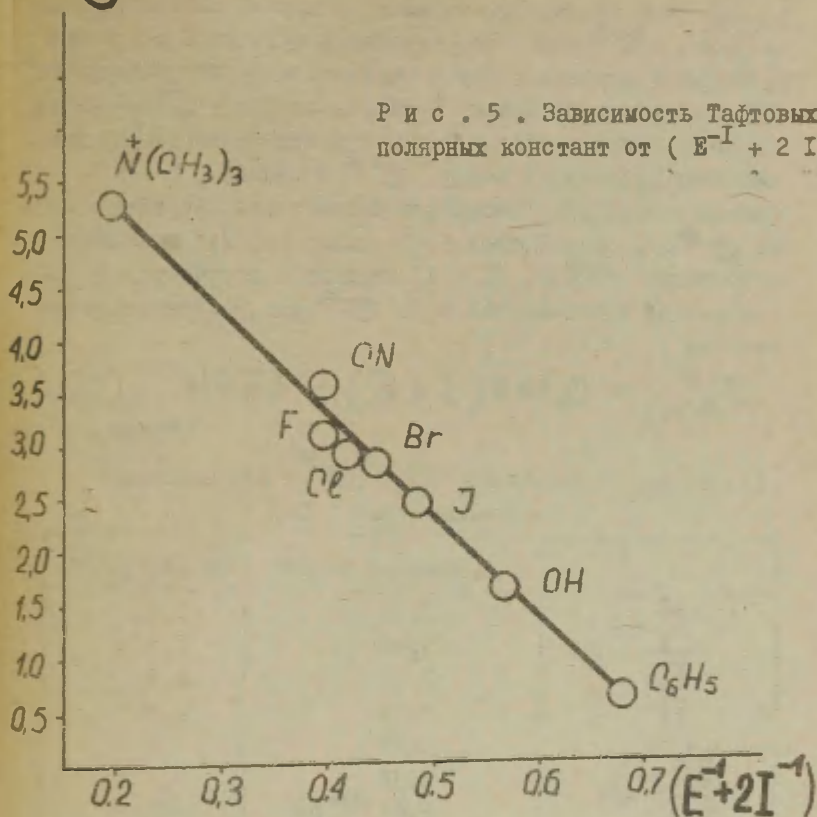
В табл.3 приведены некоторые результаты вычисления  $\sigma^*$  по (Ж). Вычисление  $E$  по известным  $\sigma^*$  даёт для  $COOH$  4,85, для  $NO_2$  7,1, для фенильной группы 2,26 эв.

Уравнение (Е) не может быть распространено на заместители  $X = H$  и алкильные группы, так как  $\rho^*$  при таком замещении не постоянно, а меняется в широких пределах; так, например, для  $X = \text{этил}$   $\rho^* = -0,5$ ,  $H$  — пропил —

\*) Тождество электронного сродства иона  $\dot{N}(CH_3)_3$  потенциалу ионизации триметиламина (8 эв) формально вытекает из равенств  $\dot{N}(CH_3)_3 \rightarrow N(CH_3)_3 + E$ , и  $N(CH_3)_3 \rightarrow \dot{N}(CH_3)_3 - I$  (строго, повидимому, нельзя говорить о тождестве, а лишь о практическом равенстве. Потенциал ионизации иона  $\dot{N}(CH_3)_3$ , в свою очередь, должен быть очень близким ко второму потенциалу ионизации азота (29,5 эв).

6 \*

Р и с . 5 . Зависимость Тафтовых  
полярных констант от  $(E^{-I} + 2 I^{-I})$



- 0,09, трет.бутил + 0,43,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  + 0,15. Однако, как нами найдено, здесь имеется другая возможность для сведения  $\sigma^*$  этих заместителей к функции E и I : для водорода и алкильных групп (исключая группы, содержащие  $\pi$ -электронную систему непосредственно у  $\text{CH}_2$ -группы, например, аллил, бензил и т.п.) существует тесная прямая линейная корреляция между  $\sigma^*$  и суммой ( I + E ) (рис.6, табл. I). Еще несколько более тесна корреляция между  $\sigma^*$  и I (рис.7, табл. I). Очевидно строгая линейность корреляции  $\sigma^* \dots (I + E)$  несколько нарушается гиперболической зависимостью E от  $\sigma^*$  (рис.8). Уравнение регрессии :

$$\sigma_{R(H)}^* = 0,145(I + E) - 1,574 \quad (U).$$

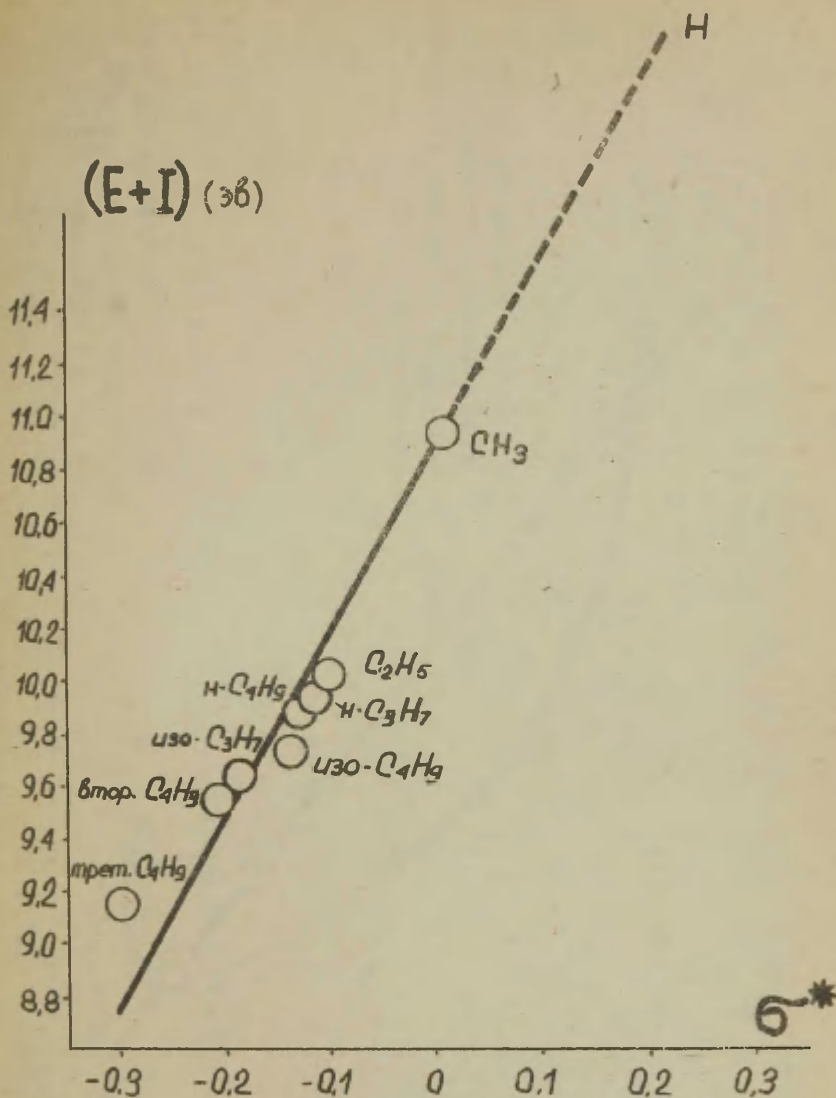
Таблица 3

Индукционные константы Тафта ( $\sigma^*$ ) для некоторых заместителей ( X )

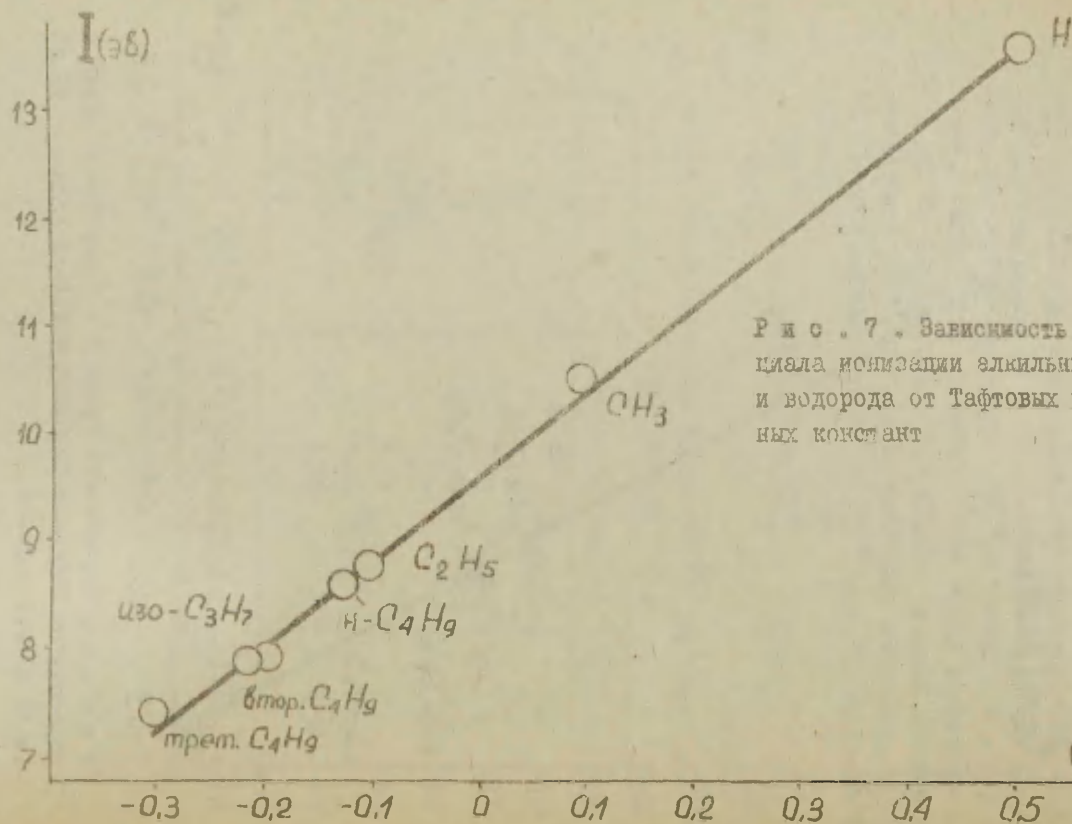
X	Вычислено по (U)	По Тафту <sup>3,9</sup>
F	3,27	3,1
Cl	3,06	2,9
Br	2,75	2,8
I	2,34	2,36
+ CN	3,27	3,6
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,32	5,3
NH <sub>3</sub>	5,65 *) (?)	?
OH	1,52	1,55
SH	1,52	?

\*) Если  $E(\text{NH}_3) \equiv I(\text{NH}_3) = 10,2 \text{ эв}$  и  $I(\text{NH}_3) \approx \approx I_{\text{H}}(N) \approx 29,5 \text{ эв}$ . Грубая оценка  $E(\text{NH}_3)$  по (B), однако, дает  $\sim 3,1 \text{ эв}$  (!).



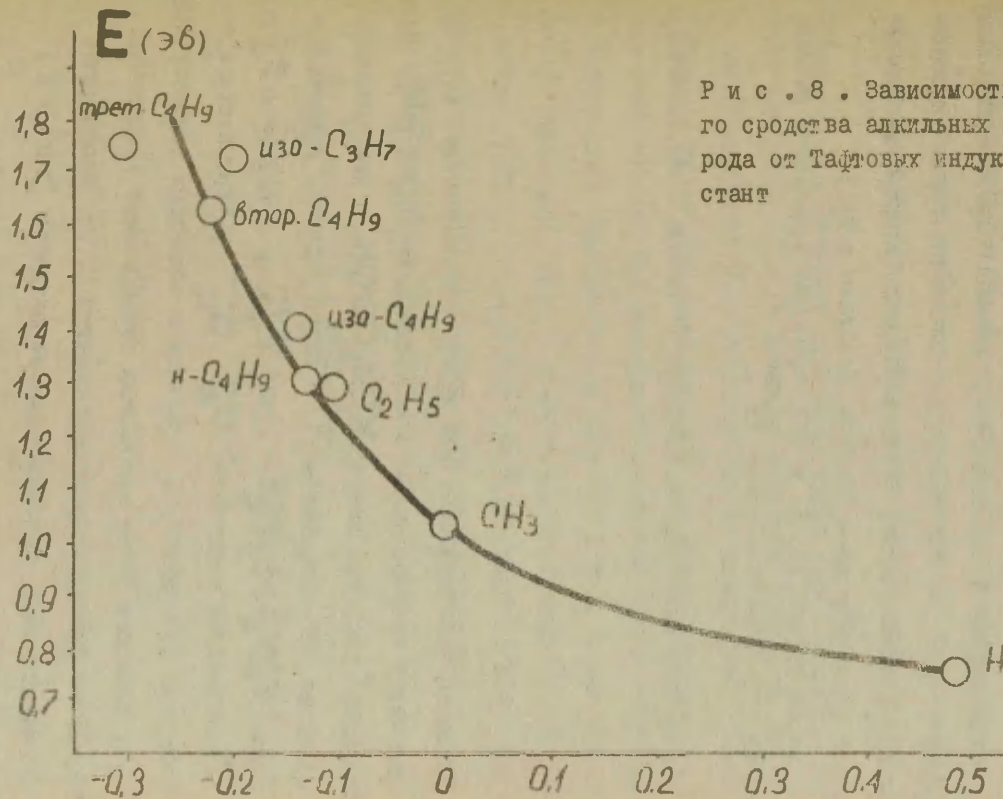


Р и с . 6 . Зависимость суммы  $E + I$  алкильных групп и водорода от Тафтовых полярных констант (для H - +0,49, I4,35,соответственно.)



Р и с . 7 . Зависимость потен-  
циала ионизации алкильных групп  
и водорода от Тафтовых индукцион-  
ных констант

6\*



Р и с . 8 . Зависимость электронного сродства алкильных групп и водорода от Тафтовых индукционных констант



Как мы видим, полярные константы Тафта могут быть сведены к простым функциям электрон одонорных (потенциал ионизации) и электрон оакцепторных (электронное сродство) свойств заместителей. Для электроотрицательных заместителей эта функция представляет собою обратное к взвешенному гармоническому среднему  $I$  и  $E$ , а для водорода и алкильных групп - арифметическое среднее, прямо соответствующее "электроотрицательностям" различных шкал (Полинг, Маллен и др.).

Форма уравнений (X) и (II) обусловлена наличием начала отсчёта ("0-точки") в шкале  $\sigma^*$ .

Сердечно благодарю И.Я.Штраус за помощь в вычислениях.

## В ы в о д ы

- I. Показано наличие более или менее тесной линейной корреляции между произведением показателя ионизации ( $pK$ ) монозамещённых уксусных кислот  $XC_2H_5COOH$  и электронного сродства ( $E$ ) заместителя  $X$ , с одной стороны, и соотношениями  $E/\sigma_R^0$ ,  $E/\sigma_C^+$  и  $E/I$ , с другой ( $\sigma_R^0$  - резонансные константы,  $\sigma_C^+$ ,  $\sigma_C^-$  - "ароматические полярные константы",  $I$  - потенциал ионизации заместителей  $X$ ). Наиболее тесна корреляция (коэффициент корреляции 0,990 со среднеквадратичной ошибкой 0,078, коэффициент Стьюдента 14,3, доверительная вероятность  $> 99,9\%$ )

между  $E_{pK}$  и  $E/I$  для водорода и алкильных групп.

2. Уравнение регрессии  $E^{-1} = a_{pK} - bI^{-1}$

даёт возможность весьма точной (относительная ошибка 2,5 - 6%) оценки величины электронного сродства алкильных групп. Возможна подобная, но значительно более грубая оценка электронного сродства электроотрицательных групп.

3. Показано, что полярные константы Тафта ( $\sigma^*$ ) могут быть сведены к простым функциям электрон одонорных (потенциал ионизации  $I$ ) и электрон оакцепторных (электронное сродство  $E$ ) свойств заместителей. Для электроотрицательных заместителей эта функция представляет собою обратное к взвешенному гармоническому среднему  $I$  и  $E$ , а для водорода и алкильных групп - арифметическое среднее  $I$  и  $E$ , соответ с твующее "электроотрицательностям" Полинга, Малликена и др. Соответствующие уравнения регрессий:

$$\sigma^* = a - b(E^{-1} + 2I^{-1})$$

и

$$\sigma_{R(H)}^* = a'(I + E) - b'.$$

Дана статистическая характеристика установленных корреляций.



## ЛИТЕРАТУРА

1. R.W.Taft, глава XIII в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М, 1960, 615-621 и др.
2. R.W.Taft, J.Chem.Phys., 26, 93 (1957).
3. В.А.Пальм. Усп.химии, 30, 1069, 1074, 1092, 1104, 1109, (1961).
4. С.С.Бацанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд.Сиб.отд.АН СССР, Новосибирск, 1962, 9, 51, 55, 58 и др.
5. Б.Польман, А.Польман. Квантовая биохимия, "Мир", М, 1965, 110-117.
6. Э.Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, "Мир", М, 1965, 166-192.
7. Л.А.Май, ЖОХ, 28, 1251 (1958).
8. Л.А.Май. Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, I, 114, 122.
9. Справочник химика, 2 изд., Ш, "Химия", М-Л, 1964, 959-963, 955.
10. В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич, В.Н. Кондратьев, В.А.Медведев, Е.Л.Франкевич. Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд. АН СССР, М, 1962, 164-196; 204-209.
11. В.А.Пальм, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, I, 3, 39, 46, 48.

УДК 541. 08/083

CONCERNING THE PHYSICAL  
CONTENTS OF THE POLAR CONSTANTS  
OF TAFT

L.MAY

Institute of Inorganic Chemistry  
of the Latvian Academy of Sciences,  
Riga

Received July 28, 1967.

S u m m a r y

1. More or less close linear correlations between the products  $E\rho K$  ( $pK$  - the acidity-ionization-exponent of the monosubstituted acetic acids  $XCH_2COOH$ ,  $E$  - the electron affinity of the substituent  $X$ ) and the ratio  $E/\sigma_R^\circ$ ,  $E/\sigma_C^\pm$  and  $E/I$  ( $\sigma_R^\circ$  - the "resonance constants",  $\sigma_C^+$ ,  $\sigma_C^-$  - the "aromatic polar constants",  $I$  - the ionization potential of  $X$ ) were established. The separation of the "pure" inductive effect and the conjugation (resonance) term by means of the electron donor-acceptor characteristics ( $I$ ,  $E$ ) of the substituent has thus been proved.

2. The close linear correlation between  $E\rho K$  and  $E/I$  (correlation coefficient 0,990 with a root-mean-square deviation 0,078, Student's coefficient 14,3, validity probability  $>99,9\%$ ) permits the estimation of the electron affinity of alkyl groups (error within 2,5 - 6 %). A similar but only rough estimation of the electron affinity of electron-attractive substituents is possible.

3. It is shown that the polar constants of Taft ( $\sigma^*$ ) are simple functions of the electron donor (ionization potential  $I$ ) and electron acceptor (electron affinity  $E$ ) properties of the substituent. In the case

of electronegative substituents this function represents the inverse harmonic mean with different weights of  $I$  and  $E$ , in the case of hydrogen and alkyl groups - the arithmetic mean of  $I$  and  $E$ , in this instance being in agreement with the "electronegativities" of Pauling, Mulliken, Gordy etc. The equations of the regressions are  $\sigma^* = a - b(E^{-1} + 2I^{-1})$ , and  $\sigma^* = a'(E+I) - b'$ , respectively. The estimation of  $E$  ( or  $I$  ) from  $\sigma^*$  datas and vice versa is thus possible. The statistical characteristics of the correlations are given.

О расчетах свободных энергий разрыва связей и применении их для оценки свободных энергий активации радикальных реакций.

А.А.ТУРОВСКИЙ, Р.В.КУЧЕР

Донецкий государственный университет  
Кафедра физической химии

Г.Донецк, УССР

П о с т у п и л о 29 августа 1967 года.

Для расчетов свободных энергий активации методом аддитивности необходимы значения инкрементов свободных энергий образования переходных состояний и исходных реагентов [1].

Можно также показать, что свободная энергия активации является функцией свободных энергий разрываемых связей исходных реагентов и переходного состояния [2], т.е. с некоторым приближением, если не учитываются влияния других групп на связи, можно записать

$$\Delta F^* = (\Delta F_{\text{св.}} R_1 \dots N + \Delta F_{\text{св.}} R_m \dots N) - \Delta F_{\text{св.}} R_n - N \quad (1)$$

где  $\Delta F^*$  — свободная энергия активации,  $\Delta F_{\text{св.}} R_1 \dots N$ ,  $\Delta F_{\text{св.}} R_m \dots N$  — свободные энергии связей в переходном состоянии,  $\Delta F_{\text{св.}} R_n - N$  — свободная энергия связи исходной молекулы.

Для подобных расчетов необходимо исходить из значений свободных энергий связей в молекулах.

В [3] был предложен способ расчета  $\Delta F$  радикалов. Используя значения свободных энергий образования радикалов, можно рассчитать  $\Delta F$  энергий связей большого количества молекул. В качестве примера рассчитаем свободную энергию отрыва первичного атома Н в молекуле  $\text{CH}_4$ . Для расчета  $\Delta F$  связи  $\text{C}-\text{H}$  в  $\text{CH}_4$  необходимы следующие данные:

$$\Delta F_{\text{CH}_3} = 33,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta F_{\text{H}} = 48,6 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta F_{\text{CH}_4} = -12,1 \text{ ккал/моль}, \text{ тогда}$$

$$\Delta F_{\text{CH}_3-\text{H}} = 33,2 + 48,6 - (-12,1) = 93,9 \text{ ккал/моль}.$$

Таким образом, используя значения  $\Delta F$  образования радикалов [3,4] можно рассчитать большое количество  $\Delta F_{\text{св}}$  самых разнообразных связей в органических и неорганических молекулах. Некоторые рассчитанные свободные энергии разрыва связей приведены в табл. I.

Таблица I

Значения свободных энергий разрыва связей в некоторых молекулах.  $T = 298^\circ\text{K}$

№ п/п	Молекула	$\Delta F$ молекул ккал/моль	Радикалы	$\Delta F$ радикалов ккал/моль	$\Delta F$ связи ккал/моль
1	2	3	4	5	6
1	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	-7,86	$\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	33,6; 48,6	90,0
2	$\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	-5,61	$\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7\cdot$	28,2; 48,6	82,4
3	$\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$	-4,10	$\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9\cdot$	29,8; 48,6	82,5
4	$\text{n}-\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{H}$	-2,0	$\text{изо}-\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot$	30,3; 48,6	79,94



1	2	3	4	5	6
5 $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{H}$	-0,07	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{13}, \text{H}$	31,3; 48,6	79,97	
6 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	33,99	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$	77,2; 48,6	94,78	
7 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$	29,23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{H}$	55,7; 48,6	75,0	
8 $\text{CH}_3-\text{CH}_3$	-7,86	$\text{CH}_3, \text{CH}_3$	33,2; 33,2	74,0	
9 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$	-4,10	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$	33,6; 33,6	71,30	
10 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	31,20	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	33,2; 55,7	57,7	
11 $\text{CH}_3-\text{Cl}$	-14,0	$\text{CH}_3, \text{Cl}$	33,2; 25,2	72,4	

Следует отметить, что свободная энергия разрыва связей в молекулах находится в линейной зависимости от энергии этих связей (рис. I). Зависимость между свободными энергиями связей и энергиями связей можно описать эмпирическим уравнением  $\Delta F_{\text{св.}} = \angle E_{\text{св}} - A$  (2), где  $\angle$  и  $A$  — постоянные, причем  $\angle$  как для органических, так и для неорганических молекул близка к единице. В случае неорганических молекул  $A \approx 5$ , в случае органических — 8

Значения многих энергий разрыва связей не получены еще до настоящего времени с достаточной точностью, поэтому на рис. I наблюдается некоторый разброс точек.

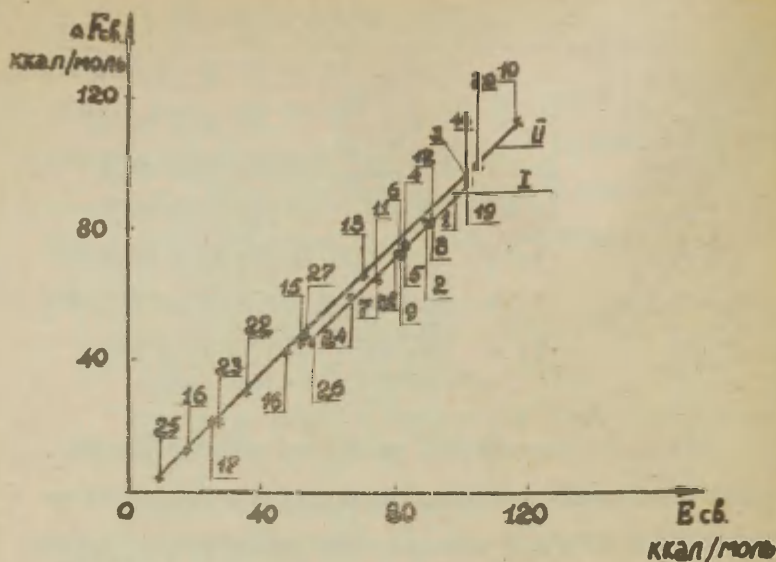


Рис. I Линейная зависимость между свободной энергией связи ( $\Delta F_{св}$ ) в молекуле и ее энергией связи ( $F_{св}$ ).

Прямая I—органические молекулы.

Прямая 2—неорганические молекулы.

- (1)  $C_2H_6-H$ , (2)  $C_3H_7-H$ , (3)  $C_6H_5-H$ , (4)  $C_6H_5CH_2-H$ ,  
 (5)  $CH_3-CH_3$ , (6)  $CH_3-C_2H_5$ , (7)  $CH_3$ -изо- $C_3H_7$ , (8)  $CH_3-C_6H_5$ ,  
 (9)  $C_2H_5-C_2H_5$ , (10)  $H-OH$ , (II)  $C_2H_5$ -изо- $C_3H_7$ , (12)  $C_2H_5-C_2H_5$ ,  
 (13)  $H-I$ , (14)  $H-Cl$ , (15)  $Br-Cl$ , (16)  $Na-H$ , (17)  $Li-Li$ ,  
 (18)  $Na-Na$ , (19)  $CH_3-H$ , (20)  $H-D$ , (21)  $CH_3-CH_3$ ,  
 (22)  $NO-Cl$ , (23)  $NO-Br$ , (24)  $CH_3-Br$ , (25)  $Hg-H$ ,  
 (26)  $CH_3-I$ , (27)  $Te-Te$ .

[5] 1,2,3,4,5,6 [6] 7,8,9,10,11,19,21,24,26, [7] 10,12,  
 13,14,15,16,17,18,27,25, [8] 20, [9] 22,23.

Такая корреляция позволяет оценивать свободные энергии разрыва связей, если известны их энергии разрыва, а вместе с тем и свободные энергии радикалов. В табл. 2 приведены значения свободных энергий образования некоторых радикалов при  $T = 298^{\circ}\text{K}$ , оцененные таким способом.

Таблица 2

Значения  $\Delta F$  образования некоторых радикалов  
 $T = 298^{\circ}\text{K}$

№ пп.	Молекулы	$\Delta F$ молекул ккал/моль	Радикалы	Есв. ккал/моль	$\Delta F$ есв. ккал/моль	$\Delta F$ радикалов ккал/моль
1	$\text{H}-\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$	16,28	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$	93,4	~85,4	~53,1
2	$\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}$	-38,69	$\text{CH}_2\text{OH}$	92	~84	~-6,3
3	$\text{CH}_3-\text{OH}$	-38,7	$\text{OH}$	90	~82	~-10
4	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{H}$	-91,2	$\text{CH}_3\text{CO}$	79-77	~71,69	~-68,8
5	$\text{CH}_3-\text{CHO}$	-91,2	$\text{CHO}$	74	~66	~-58,4
6	$\text{CH}_3-\text{H}\dot{\text{S}}$	-8,92	$\dot{\text{S}}\text{H}$	67	~59	~-16,9

Рассчитанные значения свободных энергий позволяют находить свободные энергии активированных связей в переходных состояниях для биомолекулярных реакций замещения по формуле I .

Таблица 3

Значения  $\Delta F$  некоторых активированных связей в переходных состояниях  $T = 298^{\circ}\text{K}$  .

№/пп	Переходное состояние	Активирован- ная связь	$\Delta F$ св. ккал/моль	Ссылка на лите- ратуру
1	$\text{OH}_3 \dots \text{H} \dots \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \dots \text{H} \dots$	55,0	[10]
2	$\text{CH}_3 \dots \text{H} \dots \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5 \dots \text{H} \dots$	47,9	[11]
3	$\text{CH}_3 \dots \text{H} \dots \text{C}_4\text{H}_9$	изо- $\text{C}_4\text{H}_9 \dots \text{H} \dots$	37,2	[12]
4	$\text{C}_3 \dots \text{H} \dots \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_3 \dots \text{H} \dots$	51,6	[13]
5	$\text{CH}_3 \dots \text{H} \dots \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{H} \dots$	52,2	[12]
6	$\text{CH}_3 \dots \text{HCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \dots \text{H}$	30,6	[12]
7	$\text{CH}_3 \dots \text{H} \dots \text{C}_2\text{H}_3$	$\text{C}_2\text{H}_3 \dots \text{H} \dots$	53,1	[14]
8	$\text{H} \dots \text{H} \dots \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{H} \dots \text{H} \dots$	49,85	[15]
9	$\text{O} \dots \text{H} \dots \text{CH}_3$	$\text{O} \dots \text{H} \dots$	46,85	[16]
10	$\text{OH} \dots \text{H} \dots \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{HO} \dots \text{H} \dots$	46,25	[17]

Используя данные по значениям свободных энергий связей в переходных состояниях (табл.3) и  $\Delta F$  связей исходных молекул (табл.1) можно рассчитать на основе принципа аддитивности свободные энергии активации ряда других радикальных реакций (табл.4).

Таблица 4

Значения  $\Delta F^\ddagger$  некоторых радикальных реакций T=298 K.

№/п	Реагенты	$\Delta F^\ddagger$ вычислен. ккал/моль	эксперимен. $\Delta F^\ddagger$ ккал/моль	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5
1.	$\text{C}_3 + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6$	7,2	8,0	[13]
2.	$\text{C}_3 + \text{H}-\text{C}_4\text{H}_{10}$	7,3	7,1	[12]
3.	$\text{C}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$	9,1	8,3	[18]
4.	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	3,2	3,9	[17]

I :	2	:	3	:	4	:	5
5	$O + n-C_4H_{10}$		2,5		2,8		[19]
6.	$H + CH_4$		11,0		10,8		[20]
7.	$H + n-C_4H_{10}$		5,5		5,8		[21]
8.	$H + H_2$		8,14		7,4		[22]

Свободные энергии активации реакций типа  $H+D_2$ ,  $D+H_2$  и т.д., рассчитанные по формуле (1), согласуются с экспериментальными данными несколько хуже, чем способом, предложенным в [1]. Это, очевидно, объясняется влиянием других атомов и групп на величину  $\Delta F_{св.}$  в молекулах и переходных состояниях.

Если нет возможности рассчитывать свободные энергии связей в молекулах, тогда можно воспользоваться для оценки свободной энергии активации формулой (3)

$$\Delta F^* = (\Delta F_{св. R_{нн} \dots H} + \Delta F_{св. R_{нн} \dots H}) - (\Delta F_{св. R-H}) \quad (3)$$

где  $\Delta F_{св. R_{нн} \dots H}$ ,  $\Delta F_{св. R_{нн} \dots H}$  — инкременты свободной энергии образования переходного состояния,  $RH$  — стандартная свободная энергия образования молекулы. Рассчитанные таким способом свободные энергии активации ряда реакций приведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения свободных энергий активации, вычисленные по уравнению (3)  $T=298^\circ K$ .



№ пп	Реагенты	$\Delta F^*$ в числен. ккал/моль	$\Delta F^*$ эксперим. ккал/моль	Ссылка на литерату- ру
1	$CF_3 + C_6H_5CH_3$	8,0	8,0	[13]
2	$CF_3 + C_6H_6$	8,8	8,3	[18]
3	$CF_3 + C_5H_{10}$	6,6	6,4	[13]
4	$CF_3 + \text{ц-}C_6H_{12}$	6,8	6,9	[19]
5	$O + \text{н-}C_4H_{10}$	2,5	2,8	[19]
6	$OH + C_2H_4$	3,4	3,9	[17]
7	$H + C_2H_6$	7,6	7,3	[15]

Реакции  $D + D_2$ ,  $H + D_2$  и т.д. по уравнению (3) не рассчитываются. Из данных табл. 4, 5 следует, что первый или второй способ дадут в целом вполне удовлетворительные результаты.

Аналогично расчетам свободной энергии активации можно рассчитывать энтальпии активации по следующим уравнениям

$$\Delta H^* = (\Delta H_{R_{m...N}} + \Delta H_{R_{n...N}}) - (\Delta H_{R_m} + \Delta H_{R_n}) \quad (5)$$

$$\Delta H^* = (\Delta H_{\text{св } R_{n...N}} + \Delta H_{\text{св } R_{m...N}}) - \Delta H_{\text{св. } R_{mN}} \quad (6)$$

$$\Delta H^* = (\Delta H_{R_{n...N}} + \Delta H_{R_{m...N}}) - \Delta H_{R_{mN}} \quad (7)$$

Значения  $\Delta H^*$  активации рассчитанные по уравнениям (5) и (7) приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значения  $\Delta H^\ddagger$  активации реакций  $T = 298^\circ K$ 

№ пп	Реагенты	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль (урав. 5)	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль (урав. 7)	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль эксперим.	Ссылка на литературу
1	$CF_3 + n-C_4H_{10}$	4,6	4,8	4,7	[12]
2	$CF_3 + C_6H_6$	5,8	5,7	5,7	[18]
3	$CF_3 + C_6H_5CH_3$	4,8	4,8	5,4	[13]
4	$CF_3 + n-C_5H_{10}$	4,8	4,8	4,1	[13]
5	$CF_3 + n-C_6H_{12}$	4,9	4,8	4,4	[19]
6	$H + n-C_4H_{10}$	5,5	4,6	6,5	[21]
7	$H + H_2$	10,01		8,1	[22]
8	$O + n-C_4H_{10}$	3,04	2,11	3,6	[19]
9	$Br + H_2$	18,1	-2,29	17,0	[23]

Из данных табл. 7 следует, что аддитивный подход к расчету энтальпии активации несколько хуже, чем при расчете свободной энергии активации. Это еще раз свидетельствует о том, что метод аддитивности наиболее пригоден при расчетах свободной энергии активации.

В настоящее время представляют большой интерес исследование органических реакций, протекающих по цепному свободнорадикальному механизму. В связи с этим интересно рассмотрение кинетических параметров данных реакций с точки зрения метода аддитивности. Из данных табл. 3 видно,

что значения активированных свободных энергий связей  $\text{OH}\dots\text{H}\dots$  и  $\text{O}\dots\text{H}\dots$  отличаются незначительно. Очевидно, наличие углеводородного заместителя ( $R$ ) в  $\text{RO}\dots\text{H}\dots$  не оказывает существенного влияния на значения  $\Delta F_{\text{св}} \text{RO}\dots\text{H}$ . Воспользовавшись этим, можно рассчитать целый ряд свободных энергий активации типа  $R\text{O} + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + R$  (8)

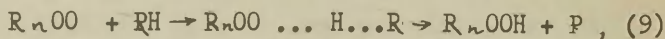
Примем, что  $\Delta F_{\text{св}} \text{RO}\dots\text{H}\dots$  равна 46,25 ккал/моль и не зависит от природы  $R$ , тогда пользуясь данными табл.3 можно оценить ( $\Delta F^*$ ) реакций, приведенных в табл. 7.

Таблица 7

Значения  $\Delta F^*$  для реакции типа (8)  $T = 298^\circ\text{K}$

№ пп	Реагенты	Переходное состояние (ПС)	$\Delta F_{\text{ПС}}$ ккал/моль	$\Delta F^*$ ккал/моль
1	$\text{RO} + \text{CH}_4$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{CH}_3$	101,3	7,4
2	$\text{RO} + \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{C}_2\text{H}_5$	93,7	3,7
3	$\text{RO} + \text{n-C}_3\text{H}_8$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{C}_3\text{H}_7$	86,4	4,0
4	$\text{RO} + \text{n-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{C}_4\text{H}_9$	83,5	0,98
5	$\text{RO} + \text{n-C}_5\text{H}_{12}$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{C}_5\text{H}_{11}$	81,8	1,9
6	$\text{RO} + \text{n-C}_6\text{H}_{14}$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{C}_6\text{H}_{13}$	80,1	0,5
7	$\text{RO} + \text{C}_6\text{H}_6$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{C}_6\text{H}_5$	98,5	3,7
8	$\text{RO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{RO}\dots\text{H}\dots\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	76,9	1,8

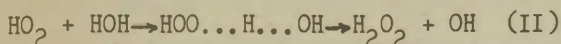
При взаимодействии радикало  $\text{R}\cdot\text{OO}$  с углеводородом  $\text{RH}$ , то есть в случае образования гидроперекисей



свободную энергию активации можно представить выражением

$$\Delta F^* = (\Delta F_{\text{св}} \text{R}\cdot\text{OO}\dots\text{H} + \Delta F_{\text{св}} \text{R} \dots\text{H}) - \Delta F_{\text{св}} \text{R}\cdot\text{H} \text{ (IO)}.$$

Если бы в литературе имелись надежные экспериментальные данные (константы скоростей) элементарных реакций роста цепи в газовой фазе, тогда была бы возможность рассчитать значение  $\Delta F_{\text{св.}} R_n \text{OO} \dots \text{H}$  и тем самым вычислить свободные энергии активации для радикала  $R_n \text{OO}$  с рядом других молекул. К сожалению, в литературе подобные данные совсем отсутствуют. Однако, если предположить, что углеводородный радикал  $R_n$  не оказывает значительного влияния на  $\Delta F_{\text{св.}} R_n \text{OO} \dots \text{H}$ , то значение  $\Delta F$  этой связи можно определить из реакции



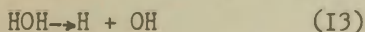
Константа скорости для данной реакции выражается уравнением

$$K = 6 \cdot 10^{13} e^{-270000/RT} \quad /24/ \quad (\text{I2})$$

откуда при  $T = 298^\circ \text{K}$   $\Delta F^* = 25,7 \text{ ккал/моль}$ .

Значение  $\Delta F_{\text{св.}} \text{ОН} \dots \text{H}$  (табл. 3) примем  $46,25 \text{ ккал/моль}$ .

Свободную энергию разрыва связи  $\text{H}-\text{ОН}$  рассчитаем из реакции



Тогда

$$\Delta F^*_{\text{св.}} \text{НОО} \dots \text{H} = 25,7 - 46,25 + 112,2 = 90,65 \text{ ккал/моль}.$$

Используя данные табл. I и 3 можно ориентировочно оценить свободные энергии активации реакции типа (9).

Данные по оценке этих реакций приведены в табл. 8.

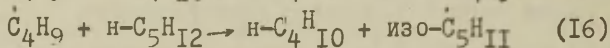
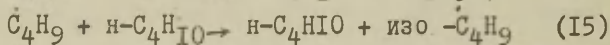
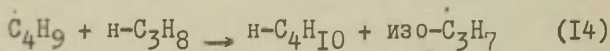
Оцененные значения  $\Delta F^*$  реакций  $R_n \text{OO}$  с молекулами  
 $T = 298^\circ \text{K}$ .

Таблица 8

№/пп: Реагенты	: Переходное : $\Delta F^*_{\text{ПС}}$ : $\Delta F^*$
:	: состояние ккал/моль ккал/моль
1. $R_n \text{O}_2 + \text{CH}_4$	$R_n \text{OO} \dots \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad 145,65 \quad 51,75$
2. $R_n \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$R_n \text{OO} \dots \text{H} \dots \text{C}_2\text{H}_5 \quad 138,55 \quad 48,55$

I	2	3	4	5
3	$R_nO_2 + C_3H_8$	$R_nOO...H...C_3H_7$	130,8	48,4
4	$R_nO_2 + n-C_4H_{10}$	$R_nOO...H...C_4H_9$	127,85	45,35
5	$R_nO_2 + C_6H_6$	$R_nOO...H...C_6H_5$	142,85	48,05
6	$R_nO_2 + C_6H_5CH_3$	$R_nOO...H...CH_2C_6H_5$	131,25	46,25
7	$R_nO_2 + n-C_5H_{12}$	$R_nOO...H...C_5H_{11}$	126,25	46,35
8	$R_nO_2 + n-C_6H_{14}$	$R_nOO...H...C_6H_{13}$	124,85	44,85

Расчет свободных энергий активации реакций различных радикалов с парафинами можно проводить с точностью  $\pm 0,5$  ккал/моль и больше. Если свободные энергии радикалов рассчитаны из опытных значений тепловых эффектов, а не по энергиям разрыва, образующихся и разрывающихся связей, то пользуясь значениями свободных энергий, можно более точно рассчитать тепловые эффекты радикалов с молекулами, например, реакций



Рассчитанные по энергиям разрыва связей тепловые эффекты всех трех реакций должны равняться приблизительно нулю, так как отрыв водорода от вторичного углеродного атома, начиная от  $C_3$  принимают равным 89 ккал/моль. Однако, тепловые эффекты можно рассчитать более точно по свободным энергиям разрывающихся и образующихся связей. С использованием дан-



ных табл. I тепловые эффекты приведенных реакций соответственно равны 0; 1,5; 2,5 ккал/моль.

## ВЫВОДЫ

1. Исходя из термодинамических данных о свободных энергиях образования радикалов показана возможность расчета свободных энергий связей C-H, C-C, C-X (X-гетероатом), которые могут быть использованы для расчетов свободных энергий активации в радикальных реакциях замещения. Полученные значения свободных энергий разрыва связей хорошо коррелируют с имеющимися в литературе значениями энергий связи.

2. Показана возможность оценки свободных энергий активации на основе принципа аддитивности для реакции радикалов  $R_n\dot{O}$  и  $R_nO\dot{O}$  с углеводородами в газовой фазе.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р.В. Кучер, А.А. Туровский, И.О. Опейда Т.Э.Х.(в печати)
2. А.А. Туровский, Р.В. Кучер, Реакционная способность органических соединений, IУ, вып. 2(12) 239, (1967).
3. А.А. Туровский, Р.В. Кучер, ДАН УССР (в печати).
4. Справочник химика, М-Л, Химиздат, 1964, т. I.
5. В.Н. Веденев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник м. из-во АН СССР, 1962.
6. Н.Н. Семенов, о некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, из-во АН СССР, М., 1958, стр. 28-37.
7. А.Ф. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
8. Л.И. Авраменко, В.Н. Кондратьев, Acta Physicochim., URSS, 2, 567 (1928).
9. M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75, (1950).
10. I.R. Mc.Neshy, A.S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 76, 4196 (1954).
11. A.F. Trotman-Dickenson, E.W.R. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 169 (1951).
12. A.F. Trotman-Dickenson, E.W.R. Steacie, J. Chem. Phys., 19, 329, (1951).
13. G.O. Pritchard, H.O. Pritchard, H.I. Schiff, Trans. Faraday Soc., 52, 1849 (1956).
14. A.F. Trotman-Dickenson, I.R. Brichard, J. Chem. Phys., 19, 163 (1951).
15. M.R. Berlie, D.I. Le Roy, Canad. J. Chem., 20, 200(1952).
16. В.В. Азатян, А.Б. Налбандян, Цуй Мей-Юань, Кинетика и катализ, 5, 201 (1964).
17. А.Н. Авраменко, Р.В. Лоренцо, ДАН СССР, 67, 867 (1947).
18. S.W. Charles, E. Whitte, Trans. Faraday Soc., 56, 794 (1960).
19. В.В. Азатян, А.В. Налбандян, Цуй Мей-Юань, ДАН Арм.ССР, 36, 23 (1963).

20. В.Н. Кондратьев, Усп. хим., 34, 2092 (1965).
21. R.R. Baldwin, H.W. Walker, Trans. Faraday Soc., 60, 1236, (1964).
22. A.F. Trotman-Dickenson, Gas Kinetics, L. 1955.
23. М. Bodenstein, Н. Lutcomejer, Z. Phys. Chem., 114, 208 (1925).
24. В.Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, из-во АН СССР, М., 1958, стр. 517.

УДК 541.127.

BOND FREE ENERGY CALCULATION AND THEIR  
APPLICATION TO ESTIMATE THE ACTIVATION  
FREE ENERGY OF RADICAL REACTION.

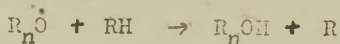
A.A.Tourovsky, R.V.Koucher  
Donetsk State University

Received 29 August 1967.

S U M M A R Y

Proceeding from the calculated free energies of radicals the values of bond free energies in molecules applied for the additive calculations of the activation free energies of the radical substitution reactions have been estimated.

Assuming that the nature of the hydrocarbon radical ( $R_n$ ) has a minor influence on the values  $\Delta F_{R_nO..H..}$  and  $\Delta F_{R_nOO..H..}$  there have been estimated the magnitudes of the activation free energies for reactions:



ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРИЛТОЗИЛАТОВ  
В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.М.Маремяз

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа

Поступило 3 сентября 1967 г.

Данные о скоростях щелочного гидролиза мета- и пара-замещенных арилтозилатов (замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты) в воде при разных температурах<sup>1-4</sup> и в смесях этанола с водой, а также ИК-частоты  $\nu_{\text{SO}_2}$ -группы этих соединений в тетрахлорметане<sup>5</sup> хорошо коррелируются с индукционными постоянными  $\sigma^\circ$  Тафта. Это дало возможность определить  $\sigma^\circ$  постоянные для орто-заместителей  $\sigma_o^\circ$  на базе одной и той же серии соединений в разных условиях. Оказалось, что величины  $\sigma_o^\circ$ , относящиеся к разным условиям, сильно различаются. При этом из рассмотренных растворителей наибольшее различие имеет место между водным и тетрахлорметановым растворами [  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$  ]. Величины  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$  различаются не только численно, но и относительно порядком расположения отдельных заместителей (особенно для 2-NH<sub>2</sub>). Постоянные  $(\sigma^\circ)_{\text{CCl}_4}$  оказались в пределах точности их определения равными гипотетическим постоянным  $(\sigma^\circ)_{\text{CB}}$ , введенным в качестве меры "чистого" индукционного влияния из орто-положения, а также постоянным  $\sigma_{\text{орто}}$  Томпсона и Стила, найденным на основе ИК-частот нитрильной группы в бензонитрилах<sup>6</sup>. Это привело нас к заключению, что чистополярного влияния орто-заместителей можно ожидать в случае инертных (неполярных, апротонных) растворителей, если отсутствует влияние внутримолекулярной Н-связи. Было предложено,



что различие между  $\sigma^\circ$  для водных растворов и ( $\sigma^\circ$ )<sub>св</sub> обусловлено специфической сольватацией орто-замещенных производных<sup>6</sup>.

Учитывая вышеизложенное, представляет интерес получить дополнительные сведения о величинах  $\sigma^\circ$  для разных, в особенности же неводных растворителей. В этих целях нами было предпринято полярографическое восстановление арилтозилатов в неводных апротонных диполярных растворителях — в диметилформамиде (DMFA), диметилсульфоксиде (DMSO) и ацетонитриле ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Исследовались арилтозилаты с заместителями:

m-Cl, p-Cl, m- $\text{OCH}_3$ , H (незамещенный эфир), m- $\text{CH}_3$ , p- $\text{CH}_3$ , p- $\text{OCH}_3$ , m- $\text{NH}_2$ , p- $\text{NH}_2$ , p- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , m- $\text{NO}_2$ , p- $\text{NO}_2$ , o- $\text{NO}_2$ , o-F, o-Cl, o- $\text{OCH}_3$ , o- $\text{CH}_3$ , o- $\text{NH}_2$  и o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

### Экспериментальная часть

Изготовление всех указанных арилтозилатов, кроме p- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  было описано ранее<sup>1</sup>.

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$  — замещенные эфиры были получены из соответствующих  $\text{NH}_2$  — эфиров в водном растворе бикарбоната натрия действием избытка диметилсульфата. Твердый  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  — эфир выделялся после нейтрализации раствором KOH. Температура плавления проверялась после перекристаллизации из этилового спирта и сушки над пятиокисью фосфора. Кристаллизация повторялась пока температура плавления не стала постоянной:

для p- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  — фенилтозилата 128,8–129,2°C,  
для o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  — фенилтозилата 56,5–57,5°C.

DMFA "ч" сушился над молекулярным ситом 4А и ректифицировался в вакууме: отбиралась фракция 68,0±0,5°C / 40 мм рт.ст.;  $d_4^{20}$  — 0,9493;  $n_D^{20}$  — 1,4308.

DMSO "ч" ректифицировался в вакууме: отбиралась фракция 75° / 9,5 мм рт.ст.;  $n_D^{20}$  = 1,4784.

$\text{CH}_3\text{CN}$  сушился многократно над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегонялся на ректификационной колонии, отбирая фракцию  $81,6^\circ \pm 0,1^\circ/760$  мм рт.ст.;  $n_D^{20} = 1,3443$ .

В качестве полярографического фона использовался 0,05 М иодистый тетраэтиламмоний<sup>7</sup>. Иодистый тетраэтил-аммоний ("хч") был трижды перекристаллизован из воды и сушился под вакуумом 1 мм рт.ст. в течение 6 часов.

Восстановление арилтозилатов проводилось на полярографе ЛР - 60. Полярографическая ячейка вместительностью 20 мл была снабжена 4 горнышками со шлифами ИШ-14,5, водяной рубашкой для термостатирования и тщательно притертым краном внизу. Капельный электрод был снабжен лопаточкой для принудительного отрыва капель<sup>8</sup>. Анодом служила ртуть на дне сосуда. Водород для продувания исследуемого раствора получался в электролизере. Измерения проводились при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

Концентрация арилтозилата в растворе DMFA, DMSO и  $\text{CH}_3\text{CN}$  была в пределах  $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  М.

Полярографические кривые снимались в диапазоне с 0 до  $-2\text{V}$ . Для каждого арилтозилата было записано 3-5 волн восстановления  $\text{SO}_2$  - группы, из которых вычислялось среднее арифметическое значение потенциала  $E_T$  полуволны (табл. I).

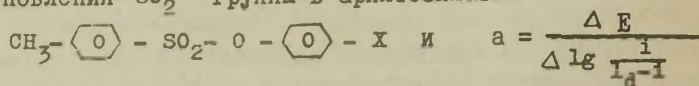
Отклонения отдельных измерений  $E_T$  от среднего арифметического в случае DMFA и DMSO не превышали 0,005 в, а в случае  $\text{CH}_3\text{CN}$  0,008 в.

## Обсуждение результатов

Для всех арилтозилатов, кроме  $\text{NO}_2$  - замещенных, в наших условиях в диапазоне с 0 до  $-2\text{V}$  полярограмма характеризовалась одной волной, соответствующей восстановлению  $\text{SO}_2$  группы<sup>7</sup>. В неводных апротонных растворителях полярографическое восстановление арилтозилатов не изучено, но можно предполагать, что в этих условиях про-

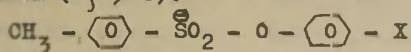
Таблица I

Потенциалы полуволны  $E_{\frac{1}{2}}$  полярографического восстановления  $SO_2$ -группы в арилтозилатах



Заместитель	DMFA		DMSO		CH <sub>3</sub> CN	
	$-E_{\frac{1}{2}}$ Z	a	$-E_{\frac{1}{2}}$ Z	a	$-E_{\frac{1}{2}}$ Z	a
m-Cl	1,357	0,0975	1,408	0,0825	1,415	0,110
p-Cl	1,379	0,0825	1,433	0,090	1,410	0,113
m-OCH <sub>3</sub>	1,409	0,085	1,475	0,090	1,462	0,115
h	1,429	0,105	1,491	0,097	1,463	0,105
m-CH <sub>3</sub>	1,433	0,0875	1,503	0,100	1,500	0,115
p-CH <sub>3</sub>	1,440	0,0825	1,520	0,103	1,510	0,105
m-NH <sub>2</sub>	1,453	0,0875	1,515	0,093	1,490	0,1075
p-OCH <sub>3</sub>	1,443	0,0775	1,518	0,094	1,501	0,117
p-NH <sub>2</sub>	1,480	0,0925	1,576	0,095	1,505	0,100
p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,505	0,090	1,585	0,095	1,513	0,117
o-F	1,332	0,090	1,452	0,107	1,409	0,113
o-Cl	1,337	0,090	1,436	0,108	1,407	0,113
o-NH <sub>2</sub>	1,422	0,090	1,501	0,102	1,441	0,110
o-OCH <sub>3</sub>	1,431	0,0825	1,527	0,110	1,508	0,113
o-CH <sub>3</sub>	1,420	0,100	1,497	0,100	1,510	0,113
o-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,740	0,3475	1,608	0,170	1,455	0,120
p-NO <sub>2</sub>	1,473	-	1,349	-	1,245	-
	1,670					
m-NO <sub>2</sub>	1,250	-	1,370	-	1,283	-
	1,525					
o-NO <sub>2</sub>	1,118	-	1,484	-	1,378	-
	1,330					

исходит нуклеофильное присоединение электрона и образуется радикаланион ( $\rho > 0$ ):



Для  $\text{NO}_2$  - замещенных арилтозилатов полярограмма усложняется, по причине появления волн восстановления  $\text{NO}_2$  - группы в том же интервале вольт-амперной кривой, где восстанавливается и  $\text{SO}_2$  - группа арилтозилатов. Установлено, что в апротонных растворителях характерно расщепление четырехэлектронной волны  $\text{NO}_2$  - группы на одноэлектронную (для нитробензола в ДМФА  $E_{I\frac{1}{2}} = -0,60 \text{ в}$ , в

$\text{CH}_3\text{CN}$   $E_{I\frac{1}{2}} = -1,15 \text{ в}$ ) и трехэлектронную волны (для нитробензола в ДМФА  $E_{I\frac{1}{2}} = -1,18 \text{ в}$ ; в  $\text{CH}_3\text{CN}$   $E_{I\frac{1}{2}} = -1,90 \text{ в}$ )<sup>9</sup>.

По причине слияния волн для  $\text{NO}_2$  - и  $\text{SO}_2$  - группы, значения потенциалов полуволны  $E_{I\frac{1}{2}}$  для  $\text{SO}_2$  - группы в нитрозамещенных фенилтозилатах нельзя считать достоверными. (В таблице приведены величины  $E_{I\frac{1}{2}}$  для первой и второй волны). Учитывая это, при корреляциях величин потенциалов полуволны  $E_{I\frac{1}{2}}$  - с постоянными  $\sigma^\circ$  значения  $E_{I\frac{1}{2}}$  для

$\text{NO}_2$  - фенилтозилатов не учитывались.

Известно, что в случае необратимой реакции полярографического восстановления (подавляющее большинство в органической полярографии) волна определяется уравнением<sup>9</sup>

$$E = E_{I\frac{1}{2}} - \frac{2.3RT}{n \cdot \alpha \cdot F} \lg \frac{1}{i_d - i}$$

где  $E$  ... напряжение,

$i$  ... сила диффузионного тока,

$i_d$  ... сила максимального диффузионного тока,

$n$  ... число электронов, входящих в реакцию,

$\alpha$  ... коэффициент переноса,

$F$  ... число Фарадея.

Сопоставимы только такие потенциалы полуволны, которые соответствуют одному и тому же механизму электродных реакций и характеризуются одинаковыми значениями  $\alpha \cdot n^9$ . В качестве критерия сопоставимости величины потенциалов полуволны служит наклон волн в координатах  $E$  и  $\lg \frac{i}{i_d - i}$ .

Мы обозначили этот наклон через  $a$ :

$$a = \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i}{i_d - i}} \quad (1)$$

Величины  $a$  для исследуемых арилтозилатов приведены в таблице I. На рис. I в качестве примера представлена зави-

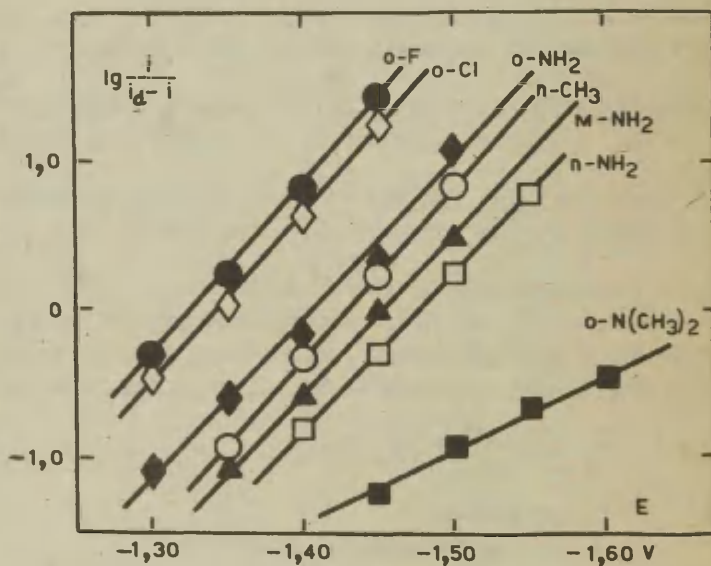


Рис. I. Зависимость  $\lg \frac{i}{i_d - i}$  от  $E$  в случае некоторых арилтозилатов в ДМФА при 25°C.



симось  $\lg \frac{1}{1-d^{-1}}$  от E для некоторых арилтозилатов в DMFA.

При 25°C

$$a = \frac{0,059}{\alpha \cdot n}$$

Из данных в таблице I видно, что величину  $a$  можно считать постоянной в пределах одной серии мета-, пара- и орто-замещенных производных как в DMFA, DMSO, так и в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (за исключением  $\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в DMFA и DMSO). Величина  $a$  для DMFA и DMSO практически одна и та же, для  $\text{CH}_3\text{ON}$  она несколько больше. Если принимать

$$a \approx 0,10, \text{ то}$$

$$\alpha \cdot n = \frac{0,059}{0,10} = 0,59$$

(Для одновалентных ионов в обратимой реакции  $a = 0,059$ ;  $n = 1$ ;  $\alpha = 1^{10,9}$ ).

Величины  $E_{\frac{I}{Z}}$  для мета- и пара- замещенных арилтозилатов коррелировались по уравнению

$$E_{\frac{I}{Z}} = E_{\frac{I}{Z}}^0 + \rho \sigma^{\circ} \quad (2)$$

где  $E_{\frac{I}{Z}}^0$  относится к стандартному (H) заместителю. При этом использовались уточненные нами значения  $\bar{\sigma}^{\circ 1}$ , а для  $p - \text{N}(\text{CH}_3)_2$   $\sigma^{\circ}$  из <sup>II</sup>. Зависимости  $E_{\frac{I}{Z}}$  от  $\bar{\sigma}^{\circ}$  представлены на рис.2 и 3. Параметры корреляции, полученные обработкой экспериментальных данных ( $E_{\frac{I}{Z}}$ ) по методу наименьших квадратов, приведены в таблице 2.

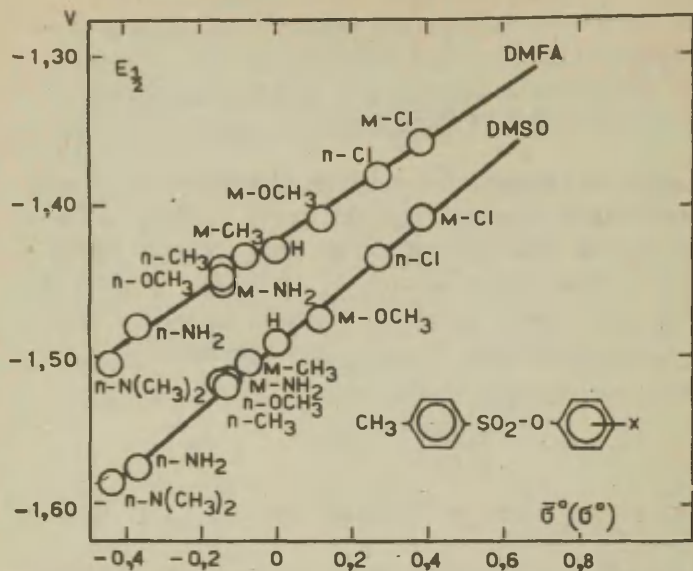


Рис.2. Зависимость  $E_{\frac{1}{2}}$  от  $\bar{E}^0$  ( $\bar{E}^0$ ) в DMFA и DMSO при 25°C

Таблица 2  
Корреляция потенциалов полуволны  $E_{\frac{1}{2}}$  с постоянными  $\bar{E}^0$  ( $\bar{E}^0$ ) при 25°C

Растворитель	Число точек	$\rho_{м,п}$	$-E_{\frac{1}{2}}^0$	r	s
DMFA	10	$+0,1682 \pm 0,0076$	$1,4239 \pm 0,0019$	0,9920	0,00585
DMSO	10	$+0,2138 \pm 0,0061$	$1,4911 \pm 0,0015$	0,9968	0,00471
$CH_3CN$	10	$+0,1354 \pm 0,0214$	$1,4697 \pm 0,00537$	0,9126	0,0166
$CH_3CN$	8*	$0,1840 \pm 0,0475$	$1,4751 \pm 0,00435$	0,9486	0,0122

\* исключены  $p-NH_2$  и  $p-N(CH_3)_2$  замещенные производные

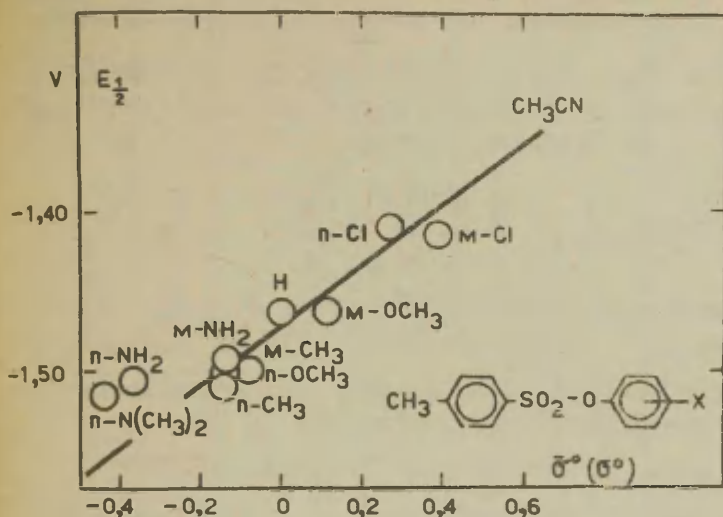


Рис.3. Зависимость  $E_{1/2}$  от  $\sigma^\circ$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Для  $\text{CH}_3\text{CN}$  корреляция между  $E_{1/2}$  и  $\sigma^\circ$  значительно хуже, чем для DMFA и DMSO. Больше всего отклоняются точки для  $\text{p-NH}_2$  и  $\text{p-N(CH}_3)_2$  замещенных производных. Учитывая это, параметры корреляции рассчитывались как с учетом данных для  $\text{p-NH}_2$  и  $\text{p-N(CH}_3)_2$  заместителей, а также при их исключении (см. табл.2). Неудовлетворительная корреляция для  $\text{CH}_3\text{CN}$  кажется весьма странным фактом, тем более, что величины  $a$  в пределах серии остаются постоянными (даже лучше, чем для DMSO и DMFA).

Поскольку величины  $a$  (см. табл. I) для орто-замещенных арилтозилатов практически не отличаются от величин  $a$  для мета- и пара-замещенных арилтозилатов (за исключением  $\text{o-N(CH}_3)_2$  в DMFA и DMSO), можно предположить, что электродные процессы как для мета- и пара-

замещенных, так и орто- замещенных арилтозилатов протекают по одному механизму, что оправдывает сопоставление соответствующих значений  $\frac{E_I}{Z}$ .

В сказанном, были вычислены постоянные типа  $\sigma^\circ$  для соответствующих растворителей, т.е.  $(\sigma^\circ)_{DMFA}$ ,  $(\sigma^\circ)_{DMSO}$  и  $(\sigma^\circ)_{CH_3CN}$  согласно уравнению

$$(\sigma^\circ)_{\text{сольв}} = \frac{\frac{(E_I)_{\text{орто}}}{Z} - \frac{(E_I)_0}{Z}}{f_{\text{м, п}}} \quad (3)$$

Полученные значения для  $(\sigma^\circ)_{DMFA}$ ,  $(\sigma^\circ)_{DMSO}$  и  $(\sigma^\circ)_{CH_3ON}$  приведены в таблице 3. Там же указаны средние квадратические ошибки для них, вычисленные исходя из средних квадратических ошибок для  $f_{\text{м, п}}$  и  $(\Delta \frac{E_I}{Z})_{\text{орто}}$  (для  $(\Delta \frac{E_I}{Z})_{\text{орто}}$  эта ошибка приравнена среднеквадратическому отклонению в отдельного измерения)<sup>12</sup>. В целях сопоставления в таблице 3 приведены также величины  $(\sigma^\circ)_{H_2O}$ , определенные нами исходя из кинетических данных щелочного гидролиза арилтозилатов для водной среды и  $(\sigma^\circ)_{CH_3OH}^{CB}$ , вычисленные исходя из предположения, что индукционное влияние заместителя из орто-положения передается только по  $\sigma$ -связям и, что резонансные составляющие для орто-заместителей равны таковым для пара-заместителей<sup>6</sup>. Величины  $(\sigma^\circ)_{CH_3CN}$  вычислялись пользуясь параметрами корреляции при условии исключения точек для  $p-NH_2$  и  $p-N(CH_3)_2$ .

Хотя  $DMFA$ ,  $DMSO$  и  $CH_3ON$  считаются однотипными растворителями<sup>13</sup> (безводные, апротонные, диполярные), величины  $\sigma^\circ$  для них значительно различаются (см. табл. 3). Вопреки тому, можно было бы ожидать, величины  $(\sigma^\circ)_{DMFA}$  приблизительно равными постоянным  $(\sigma^\circ)_{H_2O}$  (определенным исходя из кинетических данных для щелочного гидролиза), но существенно отличны от значений  $(\sigma^\circ)_{DMSO}$ .

Таблица 3

Величины  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^2$ ,  $(\sigma^\circ)_{\text{DMFA}}$ ,  $(\sigma^\circ)_{\text{DMSO}}$ ,  $(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$  и  $(\sigma^\circ)_{\text{CB}}^6$

Замести- тели	$(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$	$(\sigma^\circ)_{\text{DMFA}}$	$(\sigma^\circ)_{\text{DMSO}}$	$(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$	$(\sigma^\circ)_{\text{CB}}$
O - NO <sub>2</sub>	1,247				0,921
O - F	0,596	0,546±0,043	0,183±0,023	0,359±0,114	0,296
O - Cl	0,540	0,517±0,042	0,258±0,023	0,370±0,116	0,373
O - NH <sub>2</sub>	0,074	0,011±0,035	-0,047±0,022	0,185±0,082	-0,342
O - OCH <sub>3</sub>	-0,034	-0,042±0,035	-0,169±0,023	-0,179±0,081	-0,074
O - CH <sub>3</sub>	-0,191	0,023±0,035	-0,029±0,022	-0,190±0,084	-0,069
O - N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	(-1,879±0,092)*	(-0,547±0,024)*	0,108±0,072	-0,412

\* Сравнение этих величин  $\sigma^\circ$  с другими не обосновано, поскольку вероятно изменение механизма электродной реакции



По-видимому, величины  $\sigma^\circ$  очень чувствительны к строению растворителя, особенно к более активному водороду. Кажется, что наличие в DMFA водорода карбонильного углерода сближает этот растворитель к воде в большей степени, чем к DMSO. Дополнительные свет на этот вопрос могут пролить аналогичные исследования в диметилацетамиде.

Величины  $(\sigma^\circ)_{\text{DMSO}}$  и  $(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$  ближе друг к другу и к  $(\sigma^\circ)_{\text{CB}}$ , но и здесь существуют различия. Бросается в глаза, что в случае как DMFA и DMSO, так и  $\text{CH}_3\text{CN}$  величина  $\sigma^\circ$  для  $\text{NH}_2$  близка к нулю, так же как и в случае  $\text{H}_2\text{O}$ .  $(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$  для  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  не намного отличается от  $(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$  для  $\text{NH}_2$ , что показывает, что относительно большое значение  $(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$  для  $\text{NH}_2$  не полностью обусловлено образованием внутримолекулярной Н-связи.

Настоящая работа еще раз подтверждает наше предположение о том, что относительная реакционная способность орто-замещенных производных тесно связана с растворителем. По-видимому и апротонные неводные растворители способны к специфической сольватации орто-замещенных производных.

## В Ы В О Д Ы

1. Измерены потенциалы полуволны  $E_{\frac{1}{2}}$  полярографического восстановления  $\text{SO}_2$ -группы для 19 мета-, пара- и орто-замещенных арилтозилатов в DMFA, DMSO и  $\text{CH}_3\text{CN}$ .
2. Найдено, что величины  $E_{\frac{1}{2}}$  хорошо коррелируются с постоянными  $\sigma^\circ$  в случае DMFA, DMSO, и значительно хуже в случае  $\text{CH}_3\text{CN}$ .
3. Вычислены  $\sigma^\circ$  постоянные для орто-замещенных фенилов  $(\sigma^\circ)_{\text{DMFA}}$ ,  $(\sigma^\circ)_{\text{DMSO}}$  и  $(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$ .

4. Хотя DMFA, DMSO и  $\text{CH}_3\text{CN}$  относятся к одному типу растворителей (безводные, апротонные, дипольные), величины  $\sigma^\circ$  для них значительно различаются.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.М.Маремяз, В.А.Пальм, Реакционная способность орг. соедин., Изд.Тартуского гос.университета, 1, вып.2, 85(1964).
2. В.М.Маремяз, Ю.Б.Асенбуш, Реакционная способность орг. соедин., Изд.Тартуского гос.ун-та, 2, вып.1, 83 (1965).
3. В.М.Маремяз, В.А.Пальм, Реакционная способность орг. соедин., Изд.Тартуского гос.ун-та, 2, вып.3 вып.3(5)А, 192 (1965).
4. В.М.Маремяз, В.А.Пальм, Реакционная способность орг. соедин., Изд.Тартуского гос.ун-та, 2, вып.3(5)Б, 209 (1965).
5. В.М.Маремяз, Реакционная способность орг.соедин., Изд. Тартуского гос.ун-та, 4, вып.1(II), 87(1967).
6. В.М.Маремяз, Реакционная способность орг.соедин., 4 вып.1(II), 96 (1967).
7. С.Г.Майрановский, М.Б.Нейман, Докл. Акад.Наук СССР, 87, 805 (1952).
8. С.Г.Майрановский, Ф.С.Титов. Ж.анал.хим., 15, 121(1960).
9. Я.Страдынь "Полярография органических нитросоединений", Изд.Акад.Наук Латвийской ССР, Рига 1961.
10. Я.Гейровский, Я. Кута "Основы полярографии, Изд."Мир", 1965.
11. В.А.Пальм, Успехи химии, 30, 1069 (1961).

12. И.С.Березин, Н.П.Жидков, "Методы вычислений", т.1,  
стр.42 (1962).

13. А.Дж.Паркер, Успехи химии, 32, 1270, 1963.

The Polarographic Reduction of Aryltosylates in  
Aprotic Solvents

V.M.Maremäe

Chemistry Department, Tartu State University,  
Estonian S.S.R.

Received September 3, 1967.

S u m m a r y

The polarographic reduction of substituted aryltosylates has been studied in dimethylformamide (DMFA), dimethylsulfoxide (DMSO) and acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) at  $25^\circ\text{C}$ . The polarograms were obtained at dropping mercury electrode using the mercury pool as a reference electrode and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  as electrolyte. The values of half wave potentials  $E_{1/2}$  of  $\text{SO}_2$ -group reduction are presented in Table 1. As the criterion of the constant mechanism of the electrode process the values of  $a$  were calculated (eq.1, Table 1, Fig.1).

There exists a linear correlation between the values of  $E_{1/2}$  for m- and p-substituted derivatives and substituent constants  $\sigma^\circ$  (see Table 2, Fig.2,3). The values of  $(\sigma^\circ)_{\text{DMFA}}$ ,  $(\sigma^\circ)_{\text{DMSO}}$  and  $(\sigma^\circ)_{\text{CH}_3\text{CN}}$  for ortho-substituent phenyls were calculated employing the equation 3 (see Table 3). For the comparison the values of  $(\sigma^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}$  calculated from the kinetical data for basis hydrolysis of aryltosylates in water and the values of  $(\sigma^\circ)_{\text{CB}}$  (calculated polar substituent constants<sup>8</sup>) are listed in Table 3.

It seems, that the values of  $\sigma^\circ$  are very dependent upon the nature of the solvent.

К ВОПРОСУ О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ  
ЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНОВ

Л.И.Лагутская, В.А.Дадала

Донецкий государственный университет,  
Донецкое отделение физико-органической  
химии ИФХ АН УССР.

Поступило 12 сентября 1967 г.

В рамках одноэлектронного приближения метода МО ионизация молекул рассматривается как удаление электрона с верхнего заполненного молекулярного уровня. При присоединении приходящий извне электрон занимает нижний вакантный энергетический уровень. В связи с этим энергия отрыва (потенциал ионизации) и энергия присоединения (сродство к электрону) определяются положением соответствующего энергетического уровня молекулы.

Процесс полярографического окисления (восстановления) имеет по сути аналогичную физическую природу, хотя и осложнен рядом дополнительных эффектов. Поэтому между потенциалами полуовала полярографического восстановления ( $E_{1/2}^{\text{ок}}$ ) или окисления ( $E_{1/2}^{\text{ок}}$ ) и расчетными значениями соответствующих энергетических уровней этих молекул ( $\epsilon_{m+1}$  или  $\epsilon_m$ ) должна существовать определенная зависимость.

Хойтингом и Ван Шоттенон [1-3] на примере альтернативных углеводов (АУ) было показано, что эта зависимость линейна и выражается уравнением:

$$E_{1/2}^{\text{ок}} = \alpha \epsilon_{m+1} + C. \quad (I)$$

При вычислении  $\epsilon_{m+1}$  различными приближенными методами квантово-химического расчета (простой метод Хюккеля, метод Хюккеля с учетом интегралов перекрытия соседних атомов, метод Лонге-Хиггинса) были получены значения  $\alpha$ , равные 2,23-1,81 [3]. Эти значения близки величине резонансного интеграла связи С-С в бензоле ( $\beta = 2,39$  э.в.). Таким образом, если величина  $\epsilon_{m+1}$  выражена в электронвольтах, а  $E_{1/2}^{\text{ок}}$



в вольтах, то в случае АУ между ними наблюдается линейная зависимость с тангенсом угла наклона близким к единице. Такое соответствие является подтверждением справедливости предположений, сделанных при выводе соотношения (1), о несущественном влиянии ряда эффектов (изменение свободной энергии сольватации ( $\Delta F_{\text{сольв}}$ ), процессов диффузии на электроде и др.) на относительные значения  $E_{1/2}$  [5].

Зависимость типа (1) имеет место и между потенциалами полуволн полярографического окисления АУ  $E_{1/2}^{\text{ок}}$  и энергиями верхнего заполненного уровня  $\mathcal{E}_m$  [4]. Полученное при этом значение  $\alpha$ , равное 2,05, совпадает со значением этого параметра для процесса полярографического восстановления. Между экспериментальными значениями потенциалов полуволн восстановления и окисления АУ наблюдается линейная зависимость с углом наклона близким  $45^\circ$ , что соответствует расчетному соотношению между  $\mathcal{E}_m$  и  $\mathcal{E}_{m+1}$  для этих соединений:

$$\mathcal{E}_m = -\mathcal{E}_{m+1}. \quad (2)$$

Картина значительно усложняется в случае соединений, содержащих гетероатомы. Так, при исследовании полярографического восстановления замещенных нитридов было получено значение  $\alpha$ , равное 5,6, а замещенных нитробензолов — 2,28 [6,7]. Такое различие в величинах  $\alpha$ , как отмечают сами авторы, не может быть следствием неправильного выбора расчетных параметров, так как в обоих случаях их значения были предварительно откорректированы по спектрам ЭПР. Величины  $\alpha$ , значительно отличающиеся от найденных для АУ, были получены и при исследовании полярографического восстановления нитродифенилов [8] и нитростильбенов [9].

В данной работе представлены результаты сопоставления значений  $E_{1/2}^{\text{ок}}$  и  $\mathcal{E}_m$  для реакции полярографического окисления пара-замещенных анилинов в широком интервале pH.

Значения потенциалов полуволн окисления ряда анилинов взяты из работы [10].

Квантово-химический расчет энергии одноэлектронных

уровней и распределения  $\pi$ -электронной плотности в замещенных анилинах был выполнен по методу МО ЛКАО в приближении Хюккеля с использованием полуэмпирических параметров, приведенных в табл.1.

Таблица 1

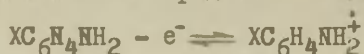
Значения полуэмпирических параметров, использованных в расчете [5].

№ п.п.	Группа	Атом i	$\delta\alpha_i$	Связь i-k	$\beta_{ik}$
1.	NH <sub>2</sub>	N	2,0	N - C	1,0
2.	OH	O	1,5	O - C	0,7
3.	Cl	Cl	2,0	Cl - C	0,4
4.	Br	Br	1,5	Br - C	0,3
5.	NO <sub>2</sub>	N	2,2	N - C	0,8
6.	COOH	O	1,2	O - N	1,2
		O	1,2	O - C	1,4
		O	1,5	O - C	0,7
		C	0,2	C - C	1,0

Значение кулоновского интеграла углеродного атома, связанного с заместителем, взято с учетом вспомогательного индукционного параметра  $\delta\alpha_c = 0,1 \delta\alpha_i$ . Для метильной группы была использована индукционная модель с параметром для атома углерода бензольного ядра  $\delta\alpha_c = -0,2\beta$  [5].

Рассчитанные значения энергии верхнего заполненного уровня и зарядов на аминогруппе в пара-замещенных анилинах приведены в табл.2.

Соотношение (I) было получено для одноэлектронного процесса, который имеет место в реакциях полярографического восстановления углеводов. Данные исследования спектров ЭПР [12] показывают, что при полярографическом окислении анилинов реакция также идет через стадию образования однозаряженного катион-радикала по схеме:



Поэтому можно полагать, что и для серии замещенных анилинов должно выполняться соотношение:

$$E_{1/2}^{ок} = \alpha E_m + C \quad (3)$$

Таблица 2

Расчетные значения  $E_m$  и зарядов на аминогруппе  $q_{NH_2}$  в пара-замещенных анилинах и  $E_{1/2}^{ок}$  для двух значений рН среды.

№ п.п.	Х в $C_6H_4NH_2$	$E_m$ х)	$q_{NH_2}$	$E_{1/2}^{ок}$	
				рН = 11,5	рН = 1,5
1.	H	0,802	0,0917	0,64	0,94
2.	п-CH <sub>3</sub>	0,750	0,0902	0,53	0,90
3.	п-NH <sub>2</sub>	0,659	0,0878	0,08	0,53
4.	п-OH	0,684	0,0898	0,30	0,59
5.	п-Cl	0,819	0,0942	0,67	0,96
6.	п-Br	0,807	0,0936	0,63	0,98
7.	п-NO <sub>2</sub>	0,888	0,1054	1,12	1,24
8.	п-COOH	0,841	0,1037	0,81	1,03

х) значения энергий  $E_m$  приведены в единицах  $\beta = 2,39$  э.в.

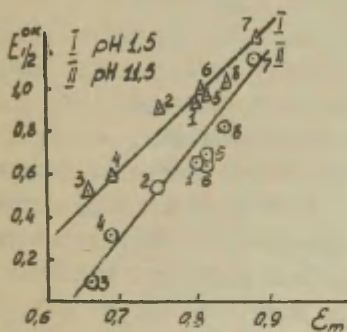


Рис. I. Зависимость потенциалов полуволн окисления замещенных анилинов  $E_{1/2}^{ок}$  от энергии верхнего заполненного уровня  $E_m$ . Номера точек соответствуют табл. 2.

Как показано на рис. I, между потенциалами полуволн окисления анилинов  $E_{1/2}^{ок}$  и значением  $E_m$  так же, как и в слу-

чае АУ, действительно соблюдается линейная зависимость. В табл.3 приведены значения коэффициентов  $\alpha$  и С уравнения (3), рассчитанные для замещенных анилинов при разных рН.

Таблица 3

Значения коэффициентов  $\alpha$  и С в уравнении (3) в серии пара-замещенных анилинов при разных рН ( $\rho$  - коэффициент корреляции).

№ п.п.	рН	$\alpha$	С	$\rho$
1.	0,9	2,62	-1,12	0,960
2.	1,5	2,91	-1,37	0,980
3.	2,2	3,02	-1,50	0,980
4.	2,6	2,99	-1,50	0,978
5.	3,6	3,32	-1,81	0,968
6.	4,0	3,42	-1,92	0,975
7.	7,4	3,96	-2,42	0,977
8.	11,5	3,90	-2,45	0,974

Результаты, представленные в табл.3, показывают, что в ряду пара-замещенных анилина уравнение Хойтинка соблюдается в широком интервале рН, но полученные при этом значения  $\alpha$  несколько выше величины соответствующего параметра для АУ ( $\alpha = 2,05$ ) и зависят от характера среды. Эти данные могут рассматриваться, по-видимому, как довод в пользу того, что в гетероатомных системах, в отличие от АУ, на величину  $E_{\text{сольв}}^{\text{ок}}$  оказывает влияние не только положение энергетического уровня, хотя оно и является определяющим, но и дополнительные факторы, связанные с характером распределения электронной плотности в молекуле. Механизм влияния последних во многом не ясен. Это могут быть, например, эффекты сольватационного характера, поскольку, согласно уравнению Борна [13], изменение свободной энергии сольватации  $\Delta F_{\text{сольв}}$  является функцией распределения электронной плотности. Поэтому в случае гетероатомных

сисием величина  $\Delta\Delta F_{\text{сольв}}$  в пределах ряда, по-видимому не остается постоянной <sup>x)</sup> и пренебрежение ее вкладом в изменение свободной энергии реакции не корректно. Тот факт, что все же имеет место удовлетворительная корреляция между  $E_{4/2}^{\text{ок}}$  и  $\xi_m$ , можно рассматривать как подтверждение существования в пределах ряда пропорциональной зависимости между  $\Delta\Delta F_{\text{сольв}}$  и распределением электронной плотности в молекуле.

Важно подчеркнуть, что уход электрона с верхнего заполненного уровня приводит к перераспределению электронной плотности в катион-радикале, особенно заметному на гетероатомах. Это должно играть важную роль на последующих стадиях процесса полярографического окисления.

Следовательно, можно считать, что уравнение Хойтинка отражает зависимость потенциала полуволны окисления замещенных анилинов от их молекулярной структуры, поскольку последняя определяет энергетический спектр молекулы вообще и положение верхнего заполненного уровня в частности.

Зунаном [14] было показано, что влияние структурных изменений в молекуле на величину  $E_{4/2}$  может быть описано при помощи соотношений, вытекающих из принципа ЛСЭ, например, уравнением Гаммета:

$$E_{4/2} = E_{4/2}^0 + \rho\sigma. \quad (4)$$

В работе Сатони и др. [11], а затем Безуглого и Бейлиса [10] аналогичное соотношение было применено при анализе результатов полярографического окисления замещенных анилинов. Однако, полученные при этом коэффициенты корреляции низки и составляют: 0,80(pH 1,5), 0,83(pH 4,0), 0,79(pH 7,4), 0,88(pH 11,5) [10].

Таким образом, имеется два уравнения, (3) и (4), отражающие зависимость  $E_{4/2}$  от разных характеристик молекулярной структуры.

---

<sup>x)</sup> В случае молекул разных размеров  $\Delta\Delta F_{\text{сольв}}$  изменяется пропорционально обратной величине эффективного радиуса молекулы [16].



Величины  $E_{1/2}^{ок}$  и  $\epsilon_m$  являются энергетическими характеристиками молекулы: первая – экспериментальным, а вторая – расчетным отражением потенциала ионизации. Параметр же  $\delta$  по своей природе связан с распределением зарядов в молекуле [15]. Поэтому между величинами  $\delta$  и  $Q_{NH_2}$  (так же, как и  $E_{1/2}^{ок}$  и  $\epsilon_m$ ) имеет место линейная зависимость (рис.2), которая может быть выражена уравнением:

$$Q_{NH_2} = 0,0118 \delta + 0,0919, \quad (r = 0,974). \quad (5)$$

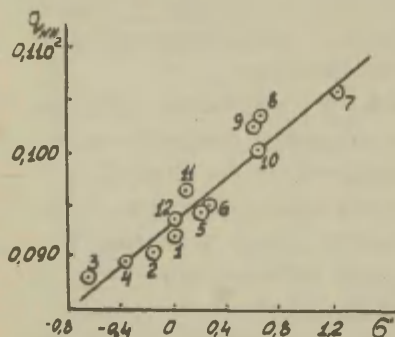


Рис.2. Зависимость  $Q_{NH_2}$  от  $\delta$  Гаммета (для групп  $-NO_2$  и  $-COOH$  были взяты значения  $\delta^- = 1,27$  и  $0,68$ ).

9 –  $CONH_2$ ,

10 –  $N=N-C_6H_5$ ,

11 –  $CH=CH-C_6H_5$ ,

12 –  $C_6H_5$ .

Таким образом, зависимость  $E_{1/2}^{ок}$  от  $\delta$  является проявлением корреляционной связи между экспериментальными характеристиками разной природы. Принимая во внимание (3) и (5), можно считать, что она должна быть аналогична зависимости между расчетными характеристиками  $Q_{NH_2}$  и  $\epsilon_m$ . Последняя для широкого круга заместителей представлена на рис.3, из которого видно, что все рассмотренные нами замещенные анилины могут быть разделены приблизительно на три группы. Одна из них образована соединениями с "одноатомными" заместителями ( $R = Cl, Br, OH, NH_2$ ) – прямая I. На эту же прямую ложатся точки для  $R = H$  и  $CH_3$  (индукционная модель). Вторая прямая соответствует электроноакцепторным заместителям типа  $-COOH$ ,  $-COSeH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-COSeH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CSNH_2$ , третья – заместителям  $-CH=CH-C_6H_5$ ,  $-N=N-C_6H_5$ ,  $-N=CH-C_6H_5$ ,  $-CH=N-C_6H_5$ .

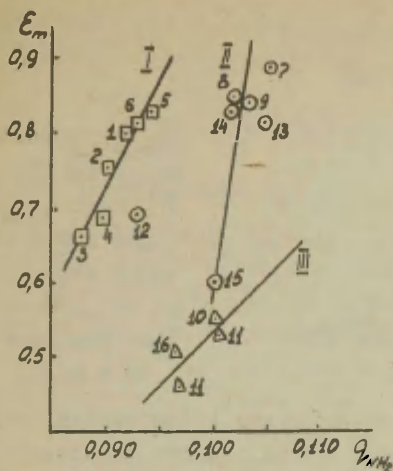


Рис.3. Зависимость между расчетными значениями  $\rho_{NH_2}$  и  $\epsilon_m$ .

- I3 - Cc1ccc(N)cc1,  
 I4 - Cc1ccc(N)cc1,  
 I5 - Cc1ccc(N)cc1,  
 I6 - Cc1ccc(N)cc1,  
 I7 - Cc1ccc(N)cc1.

Каждая из этих серий может быть охарактеризована как изоэлектронная. (Под изоэлектронной серией подразумеваются сходные молекулярные системы с одинаковым числом гетероатомов и  $\pi$ - и  $p$ -электронов, образующих  $\pi$ -электронную сопряженную систему). На основании этих данных можно сделать вывод, что линейная корреляция между  $\rho_{NH_2}$  и  $\epsilon_m$  возможна только для узкого круга однотипных заместителей. И, следовательно, корреляционная зависимость между  $E_{1/2}^{ок}$  и  $b$  в случае замещенных анилинов может иметь место только для соединений, представляющих собой изоэлектронные серии.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал соответствует в основном заместителям типа I (рис.3). Из других заместителей исследованы только группы  $-NO_2$  и  $-COOH$ , соответствующие прямой II. На корреляционной прямой  $E_{1/2}^{ок} - b$  (рис.4) эти точки (7 и 8), как и можно было ожидать, отклоняются вниз, в то время как между остальными наблюдается хорошая линейная зависимость ( $r = 0,980$ ).

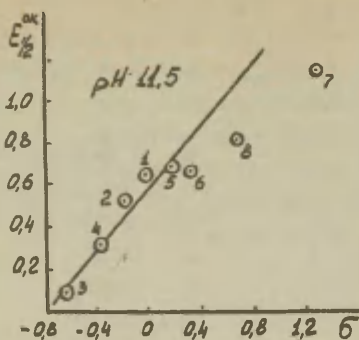


Рис. 4. Зависимость между  $E_{1/2}^{ок} [IO]$  и  $\sigma$  Гаммета.

( для групп  $-NO_2$  и  $-COOH$  так же, как и на рис. 2, использованы значения  $\sigma^-$  1,27 и 0,68)

К сожалению, отсутствие необходимых экспериментальных данных не позволяет проверить справедливость высказанного здесь предположения для более широкого круга электроноакцепторных заместителей.

Аналогичный анализ результатов исследования полярографического восстановления ароматических нитросоединений показывает, что и в этом случае справедливы вышеизложенные представления. В частности, в работе [8] было отмечено, что зависимость  $E_{1/2}^{ок}$  от  $\sigma$  Гаммета для пара-замещенных нитродифенилов распадается на две прямые, одна из которых соответствует заместителям  $-NH_2, -OH, -Cl, -Br$ , а вторая —  $-COOH, -CON, -NO_2, -C\equiv N$ .

В заключение хотелось бы отметить следующее обстоятельство. Зависимость  $\varphi_{NH_2}$  от  $\sigma$  Гаммета (рис. 2) выполняется для очень широкого круга заместителей в отличие от зависимости  $E_m - \varphi_{NH_2}$  (или  $\sigma$ ). Поэтому, вероятно, зависимость  $\varphi - \sigma$  может быть использована для корректирования полуэмпирических параметров, применяемых в квантово-химических расчетах сложных молекулярных структур. Это особенно важно в тех случаях, когда оценка этих параметров по энергетическим характеристикам (потенциалы ионизации, электронное сродство, УФ спектры) не позволяет получить правильные значения величин, которые связаны

с распределением электронной плотности в молекуле (дипольные моменты, интенсивности УФ спектров) [17].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hoijtink, J. van Schooten, *Rec. trav. chim.*, 71, 1089 (1952).
2. G. Hoijtink, J. van Schooten, *Rec. trav. chim.*, 72, 691 (1953).
3. G. Hoijtink, J. van Schooten, *Rec. trav. chim.*, 72, 903 (1953).
4. G. Hoijtink, *Rec. trav. chim.*, 77, 555 (1958).
5. Э.Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, изд. "Мир", М., 1965, с.126.
6. P. Rieger, G. Fzoenkel, *J. Chem. Phys.*, 37, 2795 (1962).
7. P. Rieger, G. Fzoenkel, *J. Chem. Phys.*, 39, 609 (1963).
8. Л.С.Дегтярев, Ю.А.Кругляк, А.И.Бродский, ТЭХ, 1, 734 (1965).
9. Л.С.Дегтярев, Ю.А.Кругляк, ТЭХ, 2, 184 (1966).
10. В.Д.Безуглый, Ю.И.Бейлис, ЖОХ, 36, 787 (1966).
11. J. Suatoni, R. Snyder, R. Clark, *Anal. Chem.*, 33, 192 (1961).
12. M. Melchior, A. Maki, *J. Chem. Phys.*, 34, 471 (1961).
13. F. Pezadejordi, C. z. Acad. sci., 258, 1241 (1964).
14. П.Зуман, труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, т.П, изд. Тартуского университета, Тарту, 1963, с.3.
15. H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 21, 415 (1953).
16. R. M. Hedges, F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 28, 950 (1958).
17. Л.И.Лагутская, ТЭХ, 2, 312 (1966).

УДК 542. 943: 547. 551.

TO THE PROBLEM OF POLAROGRAPHICAL  
OXIDATION OF SUBSTITUTED ANILINE

L.I.Lagutskaya, V.A.Dadali

Donetsk State University

The Donetsk Branch of the Physical-Organic  
Chemistry of the L.M.Pisarschevski Institute of  
Physical Chemistry of the Acad.Sci.Ukr.S.S.R.,  
Donetsk, Ukr.S.S.R.

Received September 12, 1967.

SUMMARY

The quantum chemical computation of the energy levels situation and  $\pi$ -electron charge distribution in para-substituted anilines has been made in the MO Huckel approximation. The energy values of the upper filled level<sup>(5)</sup> and  $\pi$ -electron charge on the amino group ( $q_{\text{NH}_2}$ ) are compared with the half-wave potentials of polarographical oxidation ( $E_{1/2}^{\text{ok}}$ ) and  $\sigma$ -Hammett's constants of substituents.

It has been shown that there is a satisfactory linear correlation between molecular characteristics of the same nature  $E_{1/2}^{\text{ok}}$  and  $E_m$  and  $q_{\text{NH}_2}$  and  $\sigma$ . For the values of different nature i.e. for  $q_{\text{NH}_2}$  and  $E_m$  dependence close to the linear one is observed only in the series of the same type substituents forming isoelectronic molecular sets. It is supposed that such a relation must take place both for  $E_{1/2}^{\text{ok}}$  and  $\sigma$  Hammett's values. This supposition needs further experimental inspection.



# THE KINETICS OF THE LIQUID PHASE DECARBOXYLATION OF SALICYLIC ACID AND METHOXYACETIC ACID

Louis Watts Clark

Department of Chemistry, Western Carolina University, Cullowhee, N.C.  
U.S.A. 28723

Received September 22, 1967.

When about one mole of trichloroacetic acid is heated in the range 155-165° decarboxylation ensues at a slow but measureable rate<sup>1</sup>. Two other compounds--salicylic acid and methoxyacetic acid--have been observed to exhibit this same type of behavior. The decarboxylation of salicylic acid in resorcinol has been studied by Brown, Hammick and Scholefield<sup>2</sup>, and A. V. Willi<sup>3</sup> has studied the decarboxylation of substituted salicylic acids in aqueous solution between 20-85°. The decarboxylation of salicylic acid in the molten state apparently has not been previously investigated. There appears to be no data in the literature on the decarboxylation of methoxyacetic acid. In order to try to gain some insight into the factors responsible for the extremely slow rates of these reactions kinetic studies were carried out in this laboratory on the decarboxylation of salicylic acid and methoxyacetic acid in the liquid phase. The results are summarized in Table I.

TABLE I

Specific Reaction Rate Constants for the Decarboxylation of Salicylic Acid and Methoxyacetic Acid in the Liquid Phase

Reactant	: Wt. of Sample (g) :		Temp. °C cor.	k x 10 <sup>4</sup> sec <sup>-1</sup>
	: Expt. #1	Expt.#2 :		
Salicylic Acid	90.5	91.2	160.03	2.36
	90.0	90.3	169.13	6.53
	90.3	90.7	179.20	19.4
Methoxyacetic Acid	97.3	97.5	168.53	1.39
	95.8	96.2	180.60	4.70
	96.0	96.9	190.44	12.10

## DISCUSSION

The decarboxylation of malonic acid in quinoline is a bimolecular reaction, the rate determining step evidently being the formation of an activated complex between un-ionized malonic acid and solvent<sup>10</sup>. In view of the amphoteric nature of organic acids it is reasonable to assume that an analogous mechanism is involved in the decarboxylation of molten malonic acid, the activated complex in this case consisting of two malonic acid molecules, one playing the role of electrophile, one that of nucleophile<sup>11</sup>. Other acids possessing electron withdrawing groups in the alpha- and beta- positions and capable of undergoing thermal decarboxylation no doubt behave similarly<sup>7</sup>.

Table II shows the activation parameters based upon the data in Table I calculated according to the absolute reaction rate equation<sup>5</sup>. Corresponding data for other reactions previously studied are included for comparison. It will be seen that the half-lives at 120° of the various species all undergoing the same reaction (decarboxylation) cover the astonishing range 4,800 years to 3½ minutes. The data reveal characteristics of the various systems which help to explain these large variations in reactivity.

Acetic acid itself is quite stable at 120°. The substitution of a methoxy group for one of the alpha-hydrogens in acetic acid brings about a slight decrease in stability, the half-life for the decarboxylation of methoxyacetic acid at 120° being nearly 5,000 years. When a carboxy group is substituted for one of the alpha-hydrogens in acetic acid an extremely unstable compound is produced. The half-life for the decarboxylation of malonic acid at 120° is only 5 hours--8,000 times faster than that of methoxyacetic acid. The replacement of the methoxy group in the alpha- position by the carboxy group causes a slight decrease in  $\Delta H^\ddagger$  (3.4 kcal) and leads to an increase in  $\Delta S^\ddagger$  of 13.45 eu (compare lines 1 and 7 of Table II). Both effects contribute to a

TABLE II  
Activation Parameters for Several Decarboxylation Reactions

S ystem	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ eu/mole	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mole	$k_{120^\circ}$ sec <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ at 120 <sup>o</sup>
(1) Methoxyacetic acid <sup>a</sup>	39.4	-1.55	40.0	$0.47 \times 10^{-9}$	4800 yrs.
(2) Salicylic Acid <sup>a</sup>	46.13	16.4	39.7	$0.71 \times 10^{-9}$	3050 yrs.
(3) Salic. Acid + Resorcinol <sup>b</sup>	33.1	-8.3	36.4	$50.0 \times 10^{-9}$	26.3 yrs.
(4) Picolinic Acid <sup>a</sup>	39.8	13.2	34.6	$5 \times 10^{-7}$	17 days
(5) Anthranilic Acid <sup>d</sup>	21.6	-26.5	32.0	$1.3 \times 10^{-5}$	13 hours
(6) Oxanilic Acid <sup>a</sup>	40.1	21.4	31.7	$1.94 \times 10^{-5}$	10 hours
(7) Malonic Acid <sup>d</sup>	35.8	11.0	31.1	$4.15 \times 10^{-5}$	5 hours
(8) Malonic Acid + 2-picoline <sup>f</sup>	20.9	-17.35	27.7	$3.2 \times 10^{-3}$	3½ min.

<sup>a</sup> This research.<sup>b</sup> Ref. (2).<sup>c</sup> See Ref. (6)<sup>d</sup> See Ref. (7)<sup>e</sup> See Ref. (8)<sup>f</sup> See Ref. (9)

speeding up of the reaction and account for the large differences in the rates of decarboxylation of the two compounds. The higher entropy of activation for the malonic acid reaction may be a result of its ability to form a chelate six-membered ring by intra-molecular hydrogen-bonding.

Benzoic acid like acetic acid is also quite stable at  $120^{\circ}$ . The substitution of a hydroxyl group for a hydrogen in the ortho- position brings about a slight decrease in stability, the half-life for the decarboxylation of salicylic acid at this temperature being more than 3,000 years (see line (2) of Table II). The enthalpy of activation for the decarboxylation of salicylic acid is comparatively high (46.13 kcal/mole). If an amino group is substituted for a hydrogen in the ortho- position in benzoic acid an extremely unstable compound is produced. The half-life for the decarboxylation of anthranilic acid at  $120^{\circ}$  is only 13 hours—8,000 times faster than that of salicylic acid. The replacement of the hydroxyl group in the ortho- position by the amino group causes a decrease in the enthalpy of activation by 25 kcals (see line (5) of Table II). Although there is at the same time a decrease in the entropy of activation, which would compensate to some extent for the lowering of  $\Delta H^{\ddagger}$ , the effect of the entropy change is small in comparison with that of the change in  $\Delta H^{\ddagger}$ . The lower  $\Delta H^{\ddagger}$  for the anthranilic acid reaction may be a result of the greater nucleophilicity of the amino group.

These results indicate that when decarboxylation involves two acid groups on the same molecule (as in the case of malonic acid) the enthalpy- and the entropy-of-activation are both large, and the rate of reaction is governed by the favorable entropy factor. When decarboxylation involves one acid group and one basic group on the same molecule (as in the case of anthranilic acid) the enthalpy- and the entropy-of-activation are both small and the rate of reaction is governed by the favorable enthalpy factor. It is indeed interesting to observe that both types of

compounds exhibit approximately equal reactivity but for entirely different reasons.

Three of the compounds listed in Table II exhibit very nearly the same enthalpies-of-activation--methoxyacetic acid (39.4 kcal/mole), picolinic acid (39.8 kcal/mole), and oxanilic acid (40.1 kcal/mole)--see lines (1), (4) and (6) of Table II. In spite of this close agreement in the enthalpies-of-activation the rates of reaction of these compounds at 120° vary widely, with half-life of 4,800 years in the case of methoxyacetic acid to only ten hours in the case of oxanilic acid. It will be seen that the differences in the half-lives of these three reactions are due almost entirely to differences in their entropies-of-activation.

Nucleophilic solvents lower the free energy of activation thus increasing the rate of reaction as shown by lines (2) and (3), and (7) and (8), in Table II.

#### EXPERIMENTAL

Salicylic Acid (Fisher Reagent Grade, mp 159-160°) and methoxyacetic Acid (Matheson, Coleman and Bell Reagent Grade) were used in this research. Titration with standard base using a Corning pH Meter Model 7 for determining end-points showed the salicylic acid to have a purity of 99.5% and the methoxyacetic acid a purity of 98.8%. The apparatus employed in this research was similar to that used in studying the decarboxylation of molten trichloroacetic acid<sup>1</sup>. Recent improvements in the apparatus have been described<sup>4</sup>. In carrying out the experiments, 90 to 100 g of reactant was weighed quantitatively into the 100 ml reaction flask which was placed in the thermostat. When liquifaction was complete the volume of evolved CO<sub>2</sub> was measured at suitable time intervals. The buret in which the CO<sub>2</sub> was collected was calibrated by the U. S. Bureau of Standards. Water, maintained at a temperature of 20.0 ± 0.02° by means of a cooling coil and an electronic relay, was circulated through the water-jacket surrounding the buret. A completely transistorized temp-



erature control unit enables the temperature of the oil-bath to be controlled to within about  $0.005^{\circ}$ . The thermometer used to read the temperature of the oil-bath was one which had been calibrated by the U. S. Bureau of Standards.

Acknowledgment: Acknowledgment is made to the Donors of the Petroleum Research Fund, administered by the American Chemical Society, for support of this research.

#### Literature

- (1) L. W. Clark, J. Am. Chem. Soc., 77, 3130 (1955).
- (2) B. R. Brown, D. Ll. Hammick, and A. J. B. Scholefield, J. Chem. Soc., 778 (1950).
- (3) A. V. Willi, Trans. Far. Soc., 55, 433 (1959).
- (4) L. W. Clark, J. Phys. Chem., 60, 1150 (1956); ibid, 70, 627 (1966).
- (5) S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., 1941, p. 14.
- (6) L. W. Clark, J. Phys. Chem., 66, 125 (1962).
- (7) L. W. Clark, ibid, 67, 138 (1963).
- (8) L. W. Clark, ibid, 66, 1543 (1962).
- (9) L. W. Clark, ibid, 60, 1583 (1956).
- (10) O. Fraenkel, R. L. Belford and P. E. Tankwisch, J. Am. Chem. Soc., 76, 15 (1954).
- (11) L. W. Clark, J. Phys. Chem., 64, 692 (1960).

YAK 54I. I27: 547. 29

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

ХІУ ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОРРЕЛЯЦИЮ МЕЖДУ  
СОЛЬФАТОХРОМНЫМ ЭФФЕКТОМ И КОНСТАНТАМИ  
СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
БЕНЗАЛЬДЕГИДА

А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов

Сибирский технологический институт  
Красноярск

Поступило 24 сентября 1967 г.

Применение предложенного в [1 - 3] метода  
оценки реакционной способности необходимо требует  
существования у изучаемой реакционной серии ли -  
нейной корреляции между величиной сольватохромно -  
го эффекта (  $\Delta \nu_{1,2}$  ) и логарифмами констант  
скорости.

Такого рода корреляция оказалась присуща про -  
цессу гидрогенизации ряда ароматических соедине -  
ний [1 - 7] в том числе и каталитическому гидри -  
рованию производных бензальдегида. В связи с этим  
представлялось интересным исследовать влияние тем -  
пературы на параметры уравнения регрессии  $lgk$  по  
 $\Delta \nu_{1,2}$  для процесса гидрирования бензальде -  
гидов тем более, что из общих соображений в

[2,8,9] были выведены следующие уравнения:

$$a = B_0 - \frac{E_0}{4,576 T} \quad (1)$$

$$b = C_I - \frac{C_2}{4,576 T} \quad (2),$$

связывающие упомянутые выше параметры с температурой и подтверждена их справедливость для процессов гидрирования нитро- и азобензолов [2,8] и  $\mathcal{N}$ -нитрозо- $\mathcal{N}$ -метиланилинов [9].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили восемь замещенных производных бензальдегида (см. табл. I и 2). Гидрирование этих соединений проводилось в среде этилового спирта при 20, 25, 30, 35 и 40°C по описанной ранее [7] методике на палладиевом контакте марки ГИПХ - 105. Навеска катализатора и количество гидрируемого вещества составляли в каждом из опытов 0,2 грамма и 2 миллимоля соответственно. В этих условиях исследованные нами бензальдегиды гидрировались до соответствующих карбинолов по нулевому наблюдаемому порядку относительно восстанавливаемого вещества. Обработав результаты, полученные при наблюдении за ходом гидрирования, в координатах  $v/v_0 - \tau$  ( $v_0$  - объем одного миллимоля водорода при температуре опыта,  $v$  - объем водорода, пошедший на гидрирование к моменту времени  $\tau$ ) по методу наименьших квадратов

мы рассчитали константы скорости гидрогенизации изучавшихся производных бензальдегида. Наиболее вероятные значения этих констант даны в таблицах I и 2. Здесь же приведены значения величины сольватохромного эффекта ( $\Delta \nu_{1,2}$ ) бензальдегидов, об определении которой мы уже сообщали [10]

Таблица I

$10^3 \cdot k$  м моль/ мин.

№ п/п	Соединения	T°		
		275	298	303
1	3-оксибензальдегид	58	80	96
2	4-окси-2-метоксибензальдегид	73	88	107
3	4-метилбензальдегид	96	116	138
4	3,4-диметоксибензальдегид	90	102	136
5	2-метоксибензальдегид	166	178	252
6	3-метоксибензальдегид	182	238	300
7	бензальдегид	226	274	356
8	4-бромбензальдегид	312	354	456

Сопоставление логарифмов, приведенных в таблицах I и 2 констант скорости, с величиной сольватохромного эффекта показало наличие линейной корреляции между этими величинами для каждой из пяти температур (см. рис. I).

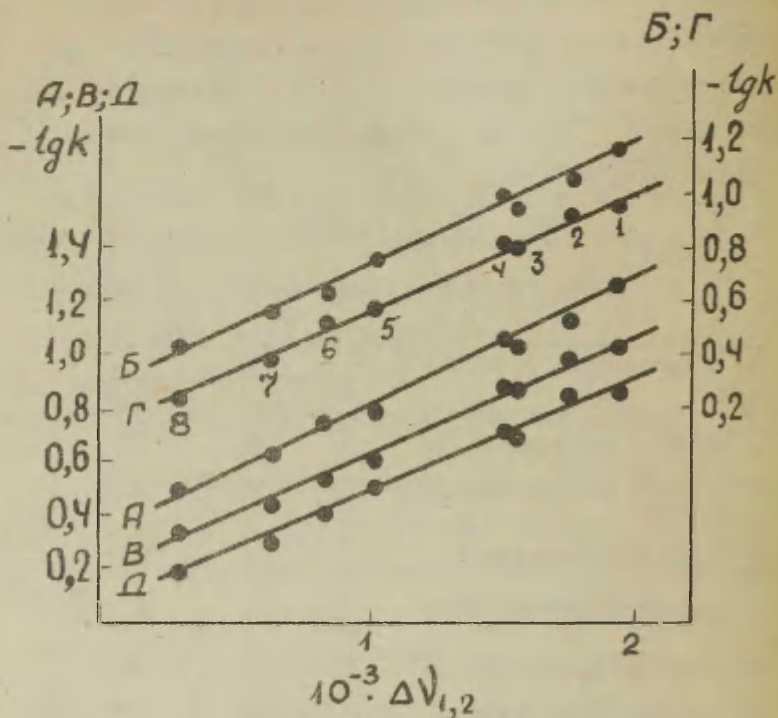


Рис. I. Зависимость логарифмов констант скорости гидрирования бензальдегидов от величины сольватохромного эффекта при 20° (А), 25° (Б), 30° (В), 35° (Г) и 40° (Д). Номера точек соответствуют таблицам I и 2.



Таблица 2

10<sup>3</sup>. к м моль/мин

№ № п/п		T°		
		308	343	CM <sup>-1</sup> $\Delta \nu_{1,2}$
1	3-оксибензальдегид	114	142	1920
2	4-окси-2-метоксибен- зальдегид	122	138	1740
3	4-метилбензальдегид	160	204	1540
4	3,4-диметоксибензаль- дегид	156	196	1500
5	2-метоксибензальдегид	282	314	1015
6	3-метоксибензальдегид	320	386	840
7	бензальдегид	438	512	645
8	4-бромбензальдегид	590	624	300

Аналитическая обработка данных привела к следу-  
ющему уравнению регрессии *lgk по  $\Delta \nu_{1,2}$*

$$lgk = a + b \Delta \nu_{1,2} \quad (3)$$

Значение параметров "a" и "b",

коэффициентов корреляции ( $r$ ), стандартных откло-  
нений ( $\sigma$ ) и критериев Стьюдента ( $t$ ) да-  
ны в таблице 3.

Как видно из таблицы 3 коэффициенты и стан-  
дартные ошибки указывают на хорошую корреляцию  
между *lgk* и  $\Delta \nu_{1,2}$ , а тесты эксперимен-  
татора свидетельствуют о том, что полученные корр-  
еляционные коэффициенты не являются результатом слу-

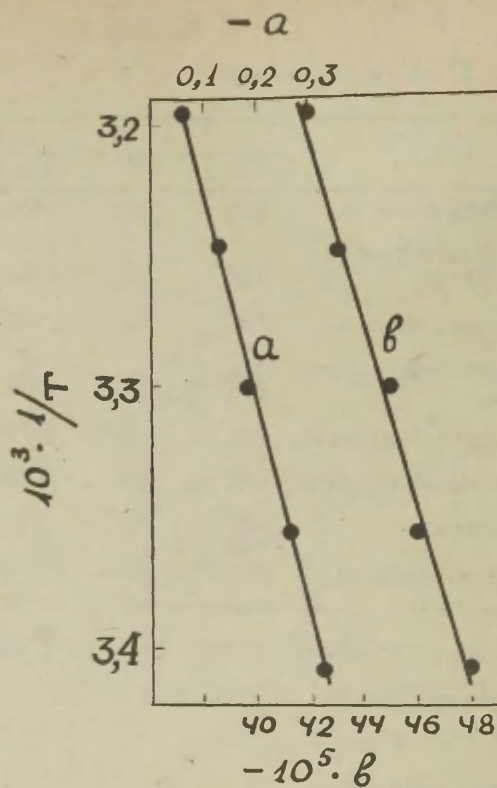


Рис.2. Зависимость параметров " $a$ " и " $b$ " от температуры

Таблица 3

Параметр	Т				
	293	298	303	308	313
- $a$	0,32	0,26	0,18	0,13	0,06
- $10^3 \cdot b$	0,48	0,46	0,45	0,43	0,42
- $\tau$	0,980	0,970	0,985	0,990	0,993
$\sigma$	0,06	0,06	0,04	0,05	0,03
$t$	10,8	10,52	13,61	17,19	20,12

чайного совпадения, т.к. при  $n^x = 8$  уровню 0,001 соответствует  $t \cong 6$

Из приведенных выше результатов безусловно следует, что общий вид уравнения регрессии  $\lg k$  по  $\Delta V_{1,2}$  для процесса гидрирования бензальдегидов на палладиевом контакте не зависит от температуры. Вместе с тем последняя ощутимо влияет на значения параметров " $a$ " и " $b$ " этого уравнения, которые, как явствует из рисунка 2, являются линейными функциями её обратного значения, имеющими для нашего случая следующую аналитическую интерпретацию

$$a = 4,1 - \frac{1300}{T} \quad (4)$$

$$b = 0,48 \cdot 10^{-3} - \frac{0,28}{T} \quad (5)$$

$n^x$  - число пар  $\lg k - \Delta V_{1,2}$

Подставив "а" и "в" из уравнений (4) и (5) в (3) получим уравнение

$$\lg k = 4,1 - \frac{1300}{T} + (0,48 \cdot 10^{-3} - \frac{0,28}{T}) \quad (6),$$

при помощи которого можно рассчитать константы скорости гидрирования замещенных производных бензальдегида на палладиевом контакте по величине сольватохромного эффекта при различных температурах по крайней мере в изученном температурном интервале.

Поскольку общий вид уравнений (4) и (5) хорошо соответствует уравнениям (1) и (2), выведенным теоретически, результаты настоящей работы можно рассматривать как дополнительное экспериментальное подтверждение высказанных в [2,8,9] соображений.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина  
Реакционная способность орган.соединений  
З, № 1, 126 (1966 )
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина  
Докл.АН СССР, 171, 915 ( 1966 )
3. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность орган.  
соединений, 4, № 2, 310 ( 1967 )
4. А.В. Финкельштейн, А.И.Ярошенко  
Реакционная способность орган.соединений, З,  
№ 3, 47 (1966 )

5. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная, В.П.Кумарев  
Журнал физ.химии 41, 666 ( 1967 )
6. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, А.И.Ярошенко  
Реакционная способность орган.соединений  
4, № I, 31 ( 1967 )
7. А.В.Финкельштейн, В.В. Иванов,  
Реакционная способность орган.соединений  
4, № I, 60 ( 1967 )
8. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко,  
Реакционная способность орган.соединений  
3, № 3, 54 ( 1966 )
9. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, Реакционная способ-  
ность орган.соединений, 4, № 2, 275 ( 1967 )
10. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, С.В.Лукьянчук,  
Реакционная способность орган.соединений  
3, № 3, 63 ( 1966 )

УДК 541. 128



Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. XIV. The Temperature Influence on the Correlation between the Values of the Solvatochromic Effect and the Rate Constants of Catalytic Hydrogenisation of Derivatives of Benzaldehyde.

A. V. Finkelstein, V. V. Ivanov.

Siberian Institute of Technology, Krasnojarsk

USSR

Received September 24, 1967.

S U M M A R Y

The liquid phase catalytic hydrogenisation of eight ortho-, meta and para - substituted benzaldehydes has been studied at 20, 25, 30, 35 and 40°C; hydrogen pressure being  $10^5$  N/m<sup>2</sup>. The palladium catalyst dispersed on the carbon was used.

The calculated from obtained kinetic data values of rate constants (at 20, 25, 30, 35 and 40°C) are listed in tables 1 and 2.

It is established that the logarithms of the rate constants of catalytic hydrogenisation of some substituted benzaldehydes at different temperatures are in fair linear dependence on the solvatochromic shifts of  $\pi$  - bonds of the electronic spectra of these compounds observed when the heptane as a solvent is substituted

by the ethanol (Fig. 1). It is therefore suggested that the temperature doesn't influence on the form of the  $\lg k - \Delta V_{1,2}$  correlation equations. It was found also that there exists a linear relationship between the parameters "a" and "b" of this correlation equations and reciprocal temperature (see eq. eq. 4, 5 and Fig. 2).

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОЛИЗА АМИДНОЙ ГРУППЫ  
В *N*-БЕНЗИЛНИКОТИНАМИДЕ

А.Б.Узненко, А.А.Ясников

Институт органической химии АН УССР  
г.Киев, 30, ул.Владимирская, 55

Поступило 11 июля 1967 г.

В исследованиях последних лет [1,2] постулировано образование промежуточного соединения между нуклеофильным агентом и амидной группой при ее гидролизе. В настоящей работе нам удалось при помощи полярографического метода определить скорости образования аддукта  $\text{OH}^-$ -иона и амидной группы и распада этого аддукта в реакции гидролиза амидной группы *N*-бензилникотинамида.

Гидролиз амидной группы в *N*-замещенных производных никотинамида изучали Бартон и Каплан [3] и Брис и Халл [4]. Для изучения кинетики гидролиза был использован спектрофотометрический метод [4]. В работе Бриса и Халла была определена скорость гидролиза *N*-метилникотинамида в *N*-метилникотиновую кислоту. Скорость промежуточной стадии в этой работе не была определена.

В статье приняты следующие сокращения:

*N*-бензилникотинамид хлорид - БНА, *N*-метилникотинамид хлорид (иодид) - МНА, хлорид *N*-бензилникотиновой кислоты - БНК.

Методика работы

В щелочных растворах БНА гидролизуеться в БНК, а также превращается в эфир 1,4-дигидропиридиновой структуры [5]. Образование эфира имеет место при относительно высоких концентрациях БНА и  $\text{OH}^-$ -иона. Кинетика гидролиза БНА была исследована нами в интервале концентраций  $\text{OH}^-$ -иона 0,001-0,1 м/л и БНА 0,002-0,016 м/л. При помощи метода бумажной хроматографии было определено, что БНА в этих

условиях превращается в БНК. Спектрофотометрически было определено, что количество эфира в опытных смесях не превышает 3%. Реакция проводилась в термостатируемой ячейке полярографа. Полярографирование осуществлялось на осциллографическом полярографе ОП-1, на экране которого вычерчивалась осциллограмма "сила тока-напряжение". Анодом служила донная ртуть, катодом - капавший ртутный электрод с приспособлением для принудительного отрыва капель, синхронного со снятием полярограммы. Осциллограммы снимались через определенные промежутки времени. В ходе реакции через реакционный раствор для удаления кислорода воздуха продувался азот, во время проведения полярографического анализа ток азота прекращался. Метод полярографического определения скорости гидролиза БНА основывался на том, что на осциллограмме максимумы БНА и БНК располагались соответственно при  $-0,95$  и  $-1,28$  в. В контрольных измерениях было показано, что высота пиков БНА и БНК строго пропорциональна их концентрациям.

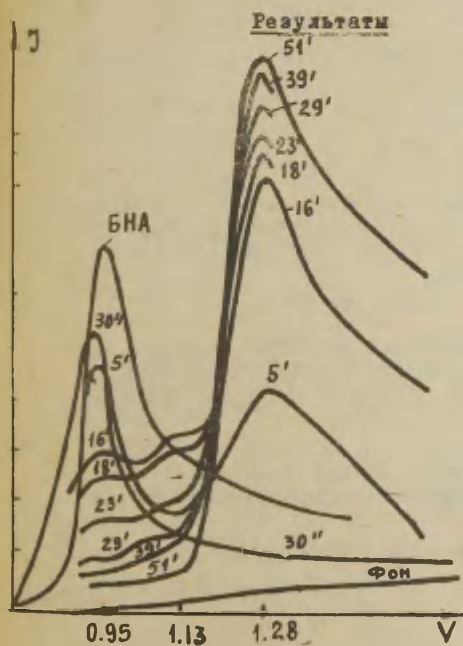


Рис.1

Полярограмма раствора БНА<sup>В</sup> щелочи. БНА -  $0,016$  м/л, КСН -  $0,079$  м/л, КС1 -  $0,2$  м/л. Режим работы прибора: изменение напряжения -  $1$  в, период сброса -  $5$  сек., время задержки -  $3$  сек,  $du/dt$  -  $0,5$  в/сек, масштаб тока -  $4$  мка/см, темп.  $25^{\circ}\text{C}$ .

Типичная полярограмма реакционного раствора представлена на рис.1.

Первый пик ( $-0,95\text{в}$ ) соответствует БНА, а пик при  $-1,28\text{в}$  - БНК. Как видно из рисунка, во время опыта пик БНА падает, а пик БНК возрастает. Одновременно с уменьшением пика БНА появляется небольшой пик при  $-1,13\text{в}$ . По ходу реакции он сначала возрастает, затем уменьшается и, наконец, исчезает, когда весь БНА полностью переходит в БНК. Пик при  $-1,13\text{в}$  относится к промежуточному веществу, возникающему при гидролизе БНА. График зависимости всех трех участвующих в реакции веществ от времени имеет вид (рис.2) (концентрация промежуточного продукта рассчитывалась графически как разность концентраций прореагировавшего к определенному времени БНА и образовавшейся БНК).

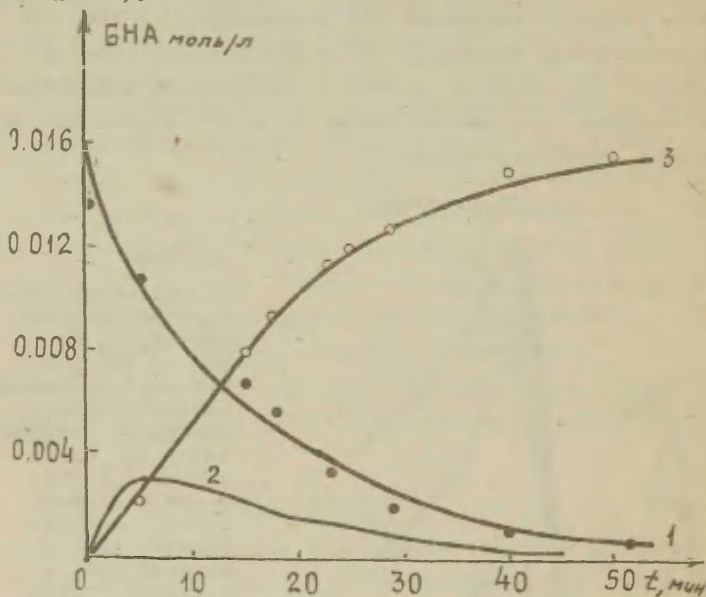


Рис.2

Кинетические кривые реакции БНА с  $\text{OH}^-$ -ионом.  
1-БНА; 2- промежуточный продукт; 3 - БНК.  
Условия опыта см.рис.1.

Из рис.2 видно, что появление промежуточного продукта происходит раньше, чем образование БНК, которому



предшествует некоторый период индукции. Изменение концентрации промежуточного вещества во времени проходит через максимум. Такой характер кривых типичен для реакций, протекающих последовательно. Подтверждением последовательности реакции служат также изобиестическая точка на рис.1 и прохождение кривой (рис.3) через начало координат.

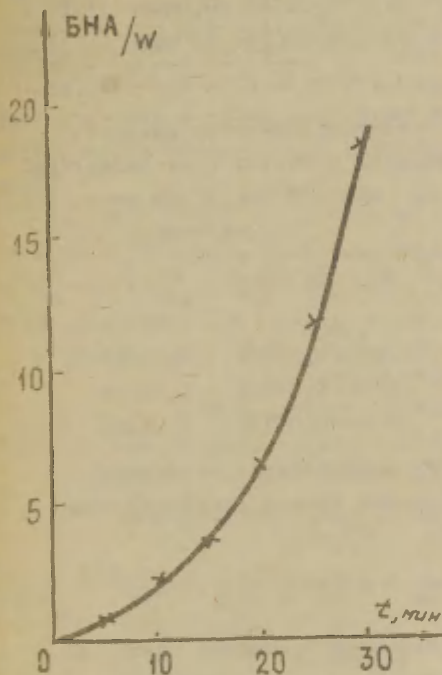


Рис.3

Отношение скорости накопления БНК к скорости образования промежуточного продукта W, рассчитанное по данным рис.2. в начальный период образования БНК в конце реакции.

Пример расчета  $k_1^1$  по данным рис.2 представлен в таблице 1.

Кинетика реакции БНА и ОН-иона рассчитывалась, исходя из последовательного протекания реакции с обратимой первой стадией. Мы прибегли к графическому методу решения, исходя из общей схемы:

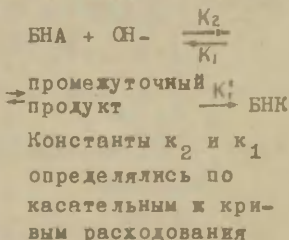


Таблица 1

БНА, м/л	$\Delta C$	$t$ , мин.	$\Delta t$	$V = \frac{\Delta C}{\Delta t}$	$W$ , м/л	$K_1 = \frac{V}{W}$ мин <sup>-1</sup>
0,0110	0,0050	22	20	0,00025	0,0012	0,21
0,0122	0,0052	26	22	0,00024	0,0010	0,24
0,0135	0,0035	33	24	0,00015	0,0006	0,25
0,0149	0,0039	44	36	0,00011	0,0005	0,22
ср.						0,23

Результаты графического определения скорости расходования БНА представлены в табл. 2 (для более точного определения  $\Delta C$  и  $\Delta t$  масштаб рис. 2 был увеличен).

Таблица 2

БНА, м/л	$\Delta C$	$t$ , мин	$\Delta t$	$V = \frac{\Delta C}{\Delta t}$	$W$ , м/л
0,0150	0,0070	0,4	3,7	0,00189	0,00060
0,0142	0,0082	0,9	4,9	0,00167	0,00120
0,0134	0,0074	1,3	5,5	0,00135	0,00160

Константы  $k_2$  и  $k_1$  определялись по данным табл. 2 при решении нескольких систем уравнений типа:

$$\begin{cases} V_1 = k_2^1 [\text{БНА}]_1 - k_1 [W]_1 \\ V_2 = k_2^1 [\text{БНА}]_2 - k_1 [W]_2 \end{cases} \quad (1)$$

где  $[W]$  - концентрация промежуточного продукта.  
Например:

$$0,00189 = k_2^1 \cdot 0,0150 - k_1 \cdot 0,00060$$

$$0,00167 = k_2^1 \cdot 0,0142 - k_1 \cdot 0,00120$$

Решая попарно такие системы уравнений, получаем следующую таблицу:

Таблица 3

Уравнения	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$k_2 = k_1 / \text{OH}^- / \text{м.л}^{-1}$	$K = k_1 / k_2$
1 и 2	0,19	0,13	1,65	0,12
2 и 3	0,48	0,16	2,03	0,24
1 и 3	0,32	0,14	1,77	0,18
среднее:	0,33	0,14	1,82	0,18

Проверка достоверности определения констант производилась в точке максимума промежуточного продукта, когда скорости его образования и расщепления равны:

$$k_2 / \text{БНА} / \cdot \text{OH}^- / - k_1 / \text{W} / = k_1^1 / \text{W} / \quad (2)$$

Подставляя в уравнение (2) известные величины  $k_2$ ,  $k_1$  и  $k_1^1$  и взятые из графика значения  $\text{БНА} /$  и  $\text{W} /$  в максимуме, получаем:

$$k_2 / \text{БНА} / \cdot \text{OH}^- / - k_1 / \text{W} / = 1,82 \cdot 0,0105 \cdot 0,079 - 0,33 \cdot 0,0030 = 0,0015 - 0,0010 = 0,0005;$$

$$k_1^1 / \text{W} / = 0,23 \cdot 0,0030 = 0,0007,$$

т.е. совпадение удовлетворительное.

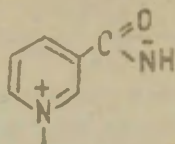
Результаты расчетов констант скоростей  $k_2$ ,  $k_1$  и  $k_1^1$  и константы равновесия  $K$  представлены в таблице 4.

Таблица 4

№ п/п	$\text{БНА}, \text{м.л}^{-1}$	$\text{OH}^-, \text{м.л}^{-1}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_1^1, \text{мин}^{-1} \cdot \text{м.л}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1} \cdot \text{м.л}^{-1}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$K$
1.	0,002	0,024	0,08	3,33	2,16	0,27	0,12
2.	0,002	0,045	0,18	4,00	1,85	0,31	0,17
3.	0,002	0,075	0,22	2,93	2,23	0,29	0,13
4.	0,008	0,025	0,06	2,40	1,60	0,31	0,19
5.	0,008	0,050	0,15	3,00	1,38	0,20	0,14
6.	0,008	0,100	0,18	1,80	1,42	0,22	0,15
7.	0,008	0,200	0,44	2,22	1,84	0,30	0,16
8.	0,016	0,038	0,11	2,89	1,18	0,20	0,17
9.	0,016	0,052	0,13	2,50	2,20	0,41	0,19
10.	0,016	0,079	0,23	2,91	1,82	0,33	0,18

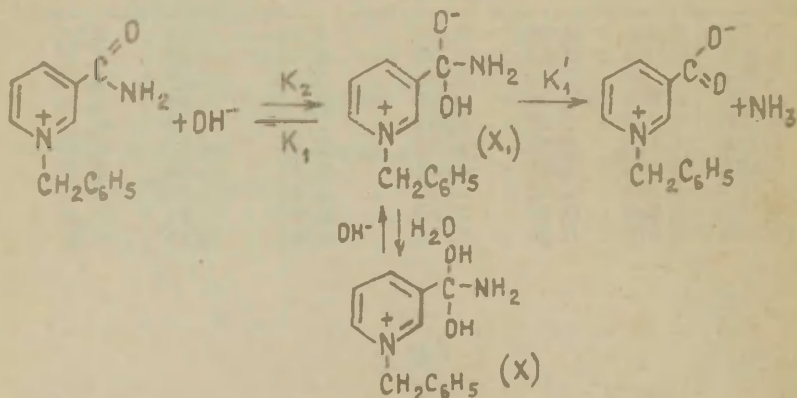
# Обсуждение

Наше исследование обнаруживает образование промежуточного продукта (X) в реакции гидролиза амидной группы БНА. Брюс и Халл /4/ считают, что при действии щелочи на замещенные никотиамиды образуются продукты кислотной диссоциации амида:



Однако вещество такой структуры не может быть промежуточным продуктом в гидролизе БНА. (X) также не является аддуктом  $\text{OH}^-$  иона и пиридинового кольца, т.к. он имел бы максимум поглощения при 280–290 мкм. Между тем изучение спектров показало, что этот максимум не возникает в наших опытах (концентрация  $\text{OH}^-$  0,001–0,2 м/л). Несомненно, что (X) не относится к комплексу с переносом заряда (КПС), т.к. вещество образуется с измеримой скоростью. Близость полярографических максимумов (X) и исходной пиридиниевой соли указывает на сохранение структуры пиридиниевой соли в этом промежуточном веществе. Мы полагаем, что (X) представляет аддукт  $\text{OH}^-$ -иона и амидной группы.

Реакция гидролиза протекает по схеме:



Образующийся сначала аддукт ( $X_1$ ) превращается в ( $X$ ). Максимум при  $-1,13$ в на осциллограмме отвечает веществу ( $X$ ), а не ( $X_1$ ), т.к. при невысоких концентрациях щелочи равновесие сдвинуто в сторону аддукта ( $X$ ). Гидролиз протекает через вещество ( $X_1$ ), парциальная концентрация которого в равновесии  $X_1 \rightleftharpoons X$  будет пропорциональна концентрации  $OH^-$ -иона. Поэтому константа  $k_1$  пропорциональна концентрации гидроксид-иона.

### В ы в о д ы

Методом осциллографической полярографии исследована реакция щелочного гидролиза амидной группы  $N$ -бензилникотинамида. Обнаружено присутствие промежуточного продукта при гидролизе амида. Предложен механизм гидролиза.

### Л и т е р а т у р а

1. M.L.Bender, J.Am.Chem.Soc., 73, 1626 (1951).
2. M.L.Bender, W.A.Glasson, J.Am.Chem.Soc., 81, 1590 (1959).
3. R.M.Burton, N.O.Kaplan, Arch.Biochem.Biophys., 101, 139 (1963).
4. M.R.Bruce, J.G.Hull, J.Biol.Chem., 239, 1237 (1964).
5. D.C.Dittmer, J.M.Kolyer, J.Org.Chem., 28, 2288 (1963).

УДК 547. 926



On the mechanism of hydrolysis of the amide  
group in N-benzylnicotinamide

A. B. Usienko, A. A. Yasnikov

Institute of Organic Chemistry, Academy of Science  
of Ukrainian SSR, Kiev

Received July 11, 1967.

Summary

The reaction of the alkaline hydrolysis of the amide group of N-benzylnicotinamide has been studied by oscillographic polarographic method. It was observed that intermediate product in amide hydrolysis was present. The mechanism of the hydrolysis has been proposed.

# О КИНЕТИКЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДОЙ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛКОГОЛЯТОВ К 2,4,6-ТРИНИТРОАНИЗОЛУ

С.С.Гитис, А.Я.Каминский, А.И.Глаз, Э.Н.Козина.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт мономеров  
(г.Тула)

Поступило 31 июля 1967 г.

Детальное исследование реакции переэтерификации алкиловых эфиров полинитрофенолов I-II позволяет сделать вывод, что она протекает в две стадии, которые в соответствующих условиях могут быть разделены. Первая стадия представляет собой процесс присоединения алкоголята к исходному эфиру полинитрофенола с образованием промежуточного продукта хинольного строения, содержащего обе алкоксигруппы у одного углеродного атома<sup>8</sup>. Вторая - разложение этих лабильных комплексов под действием воды<sup>I</sup>, кислот<sup>12</sup> или других протонных растворителей<sup>13</sup>. Скорость этой стадии, а также состав продуктов реакции зависит от степени активации исходного соединения, а также от кислотности среды. Так, по данным Мейзенгеймера<sup>12</sup>, продукты присоединения этилата калия к 2,4,6-тринитроанизолу при обработке кислотой мгновенно разлагаются до смеси исходного эфира с 2,4,6-тринитрофенолом. Если же на подобные комплексы действовать водой, то всегда происходит отщепление алкоксигруппы, обладающей большим отрицательным индукционным эффектом<sup>23</sup>. При этом продукты присоединения алкогольтов к 2,4,6-тринитроанизолу разлагаются в течение суток<sup>I</sup>, тогда как аналогичные производные 2,4-динитроанизола гидролизуют мгновенно<sup>I-3</sup>.

Для выяснения механизма разложения промежуточных комплексов активированных нуклеофильных реакций в нейтральной среде была изучена кинетика гидролиза продуктов присоединения ряда алкогольтов к 2,4,6-тринитроанизолу.

## Экспериментальная часть

### 1. Исследуемые соединения.

Синтез продуктов присоединения алкоколятов к 2,4,6-тринитроанизолу осуществлялся по ранее описанной методике<sup>1</sup>.

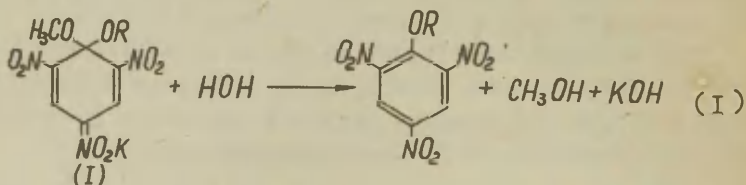
### 2. Кинетические измерения

Поскольку исследуемые соединения являются окрашенными веществами, за скоростью их разложения удобно следить по уменьшению интенсивности поглощения их растворов во времени.

Навеску комплекса быстро добавляли к точно отмеренному термостатированному количеству дистиллированной воды. Для разложения использовали воду, перегнанную дважды под перманганатом калия с дефлегматором. Момент внесения комплекса принимали за время начала реакции. Затем исследуемый раствор помещали в кювету спектрофотометра, которая термостатировалась при той же температуре. Периодически определяли оптические плотности реакционного раствора на спектрофотометре СФ-4 в максимуме поглощения 493 мμ. Эта точка спектра, соответствующая коротковолновому максимуму поглощения исследуемых комплексов (рис.1), была выбрана для измерений потому, что в ней отсутствует поглощение пикрата калия (рис.1). Последний образуется в ходе параллельно протекающей реакции омыления, которой однако подвергается не более 4% исходного соединения. С другой стороны, меньшая интенсивность поглощения в этом максимуме позволяет использовать при работе большие навески комплексов. В каждом случае проводилось не менее двух параллельных опытов.

### 3. Обработка результатов

Реакцию разложения комплекса в общем виде можно представить схемой (1):



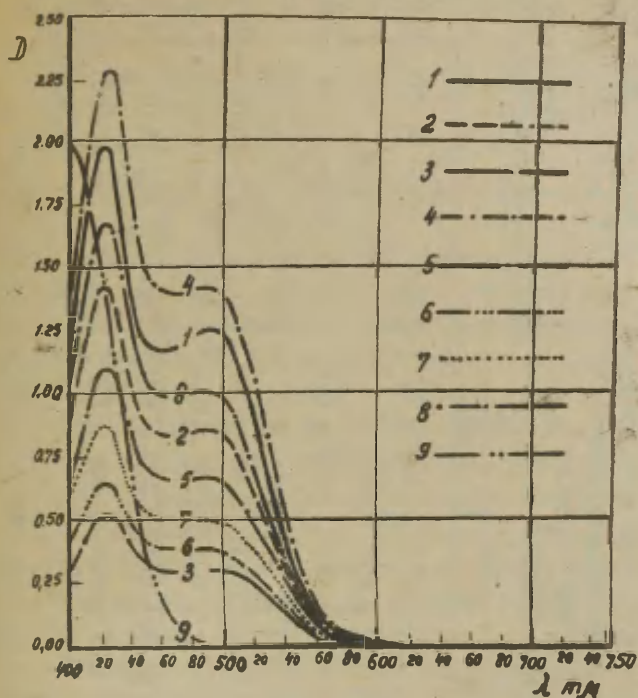
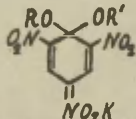


Рис. I. Спектры поглощения продуктов присоединения  
 алкоголятов к 2,4,6-тринитроанизолу в воде:  
 1.  $\text{CH}_3\text{OK}$ ; 2.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ ; 3.  $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OK}$ ; 4.  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ;  
 5.  $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ; 6.  $\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ ; 7.  $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ ;  
 8. Продукт присоединения метилата калия к  
 2,4,6-тринитрофенетолу. 9. Пикрат калия.  
 Концентрации ( $\text{C} \cdot 10^4$  моль/л) : 1-0,980;  
 2-0,772; 3-0,272; 4-1,32; 5-0,805;  
 6-0,375; 7-0,573; 8-0,917; 9-2,18.  
 Толщина кюветы 1 см.

Таблица

№ № п/п			Константы скорости разложения $k \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ при различных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ )			E ккал/моль	$\Delta S$ кал моль-град	$\epsilon_{493}$
	R	R'	20	30	40			
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$35,3 \pm 0,3$	$108 \pm 0,3$	$292 \pm 1,7$	19,8	- 0,137	12800
2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$34,2 \pm 0,2$	$105 \pm 0,3$	$283 \pm 3,3$	19,8	- 0,458	11000
3	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$25,5 \pm 0,2$	$82,2 \pm 0,3$	$213 \pm 0,8$	20,6	- 1,740	10500
4	CH <sub>3</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$23,7 \pm 0,2$	$68,8 \pm 0,3$	-	20,0	+ 0,183	8200
5	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$21,8 \pm 0,2$	$67,2 \pm 0,3$	$192 \pm 1,7$	20,4	- 0,734	10300
6	CH <sub>3</sub>	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$19,2 \pm 0,2$	$57,7 \pm 0,7$	$160 \pm 0,8$	20,0	- 1,010	8700
7	CH <sub>3</sub>	н-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$17,0 \pm 0,1$	$51,4 \pm 0,2$	$143 \pm 5,0$	20,1	- 0,780	10100
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	$34,4 \pm 0,2$	$106 \pm 0,3$	$288 \pm 1,7$	19,8	- 0,458	11000



Если приведенное уравнение справедливо, то разложение комплекса в воде должно быть псевдомономолекулярной реакцией первого порядка, поскольку второй компонент взят в очень большом избытке. Для проверки этого все полученные кинетические данные были обработаны по уравнению реакции первого порядка (2).

$$kt = 2,303 (\lg D_0 - \lg D) \quad (2).$$

Построение графика в координатах логарифм оптической плотности раствора - время (рис.2) показывает, что все экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые линии. Следовательно, изучаемая реакция имеет первый порядок по разлагающемуся комплексу. Подтверждением этого является сохранение наклона прямой при изменении начальной концентрации окрашенного продукта (рис.2). Средние величины констант скоростей реакции разложения приведены в таблице.

Изучение кинетики реакции при различных температурах (20, 30, 40°C) даёт возможность рассчитать энергетические параметры уравнения Аррениуса. Типичные примеры зависимости логарифмов оптической плотности от времени при 30 и 40°C представлены на рисунке 3. Построение графика в координатах  $\lg k$  от  $\frac{1}{T}$  (рис.4) показывает, что все данные хорошо укладываются на прямые линии. Расчитанные на основании графика 4 величины энергии активации (E) и энтропии активации ( $\Delta S$ ) приведены в таблице.

Полученные при кинетических исследованиях зависимости оптических плотностей во времени были использованы также для расчёта молярных коэффициентов погашения изучаемых продуктов присоединения. Для этого зависимости  $\lg D$  от времени были экстраполированы к нулевому моменту времени (рис.2). Из определенных таким образом значений  $\lg D_0$  и начальных концентраций комплексов рассчитывались величины  $\epsilon$  (таблица).

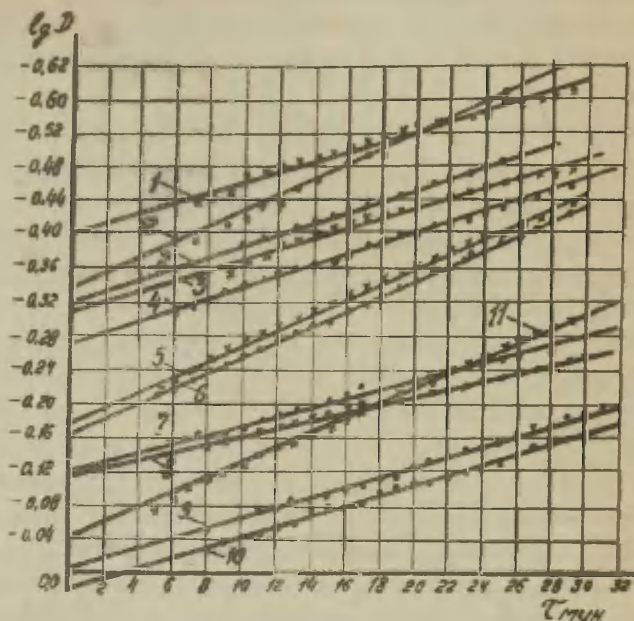


Рис.2. Зависимость  $\lg D$  от времени для реакции разложения в воде при  $20^{\circ}\text{C}$  продуктов присоединения к 2,4,6-тринитроанизолу: I и 2 изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ; 3 и 7 -изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ ; 4 и 9  $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7\text{OK}$ ; 5 и 6 -  $\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ ; 8  $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$ ; 10  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ ; II и 12 - продукта присоединения  $\text{CH}_3\text{OK}$  к 2,4,6-тринитрофенетолу.

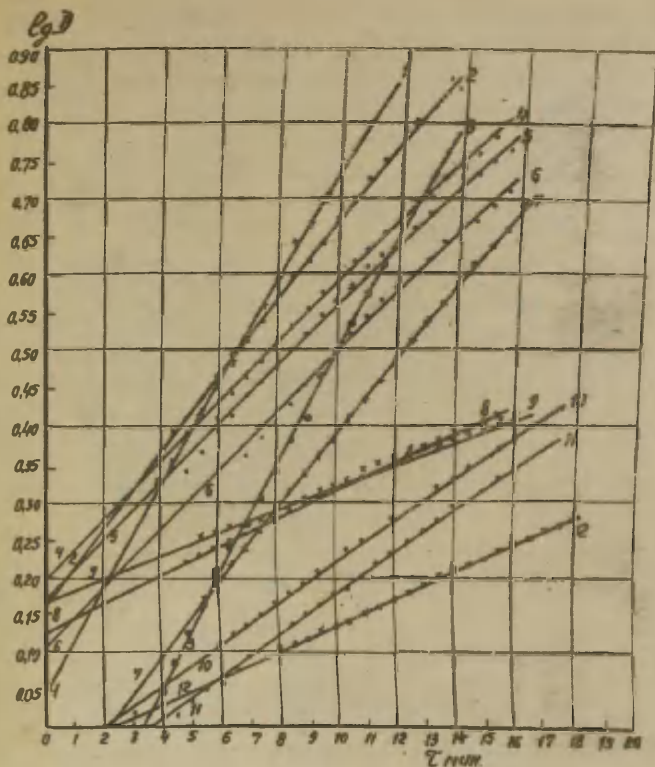


Рис.3. Зависимость  $\lg D$  от времени для реакции разложения в воде продуктов присоединения к 2,4,6-тринитроанизолу: I и II -  $C_2H_5OK$ ; 2, и 8 -  $C_3H_7OK$ ; 3 и 10 -  $CH_3OK$ ; 4 и 6 - изо- $-C_5H_{II}OK$ ; 5 и 9 -  $C_5H_{II}OK$ ; 7 и 12 -  $C_4H_9OK$ . (Температура: I-7  $40^\circ C$ ; 8-12  $30^\circ C$ ).

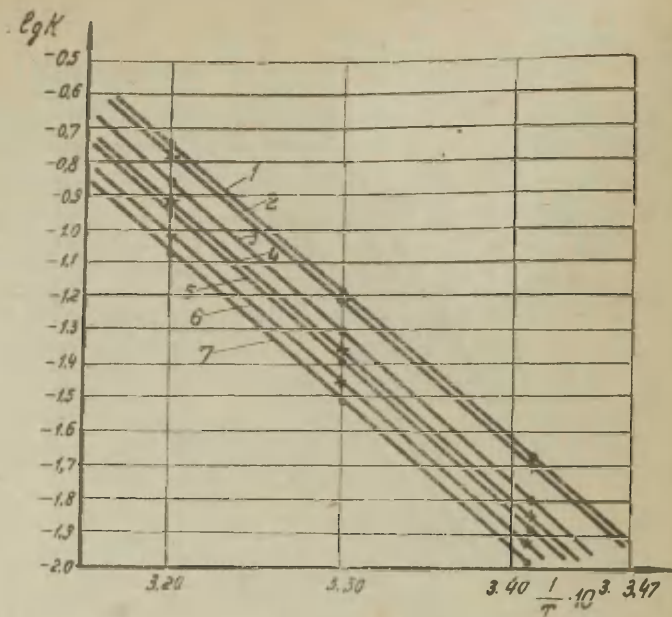


Рис. 4. Зависимость  $\lg k$  от  $\frac{1}{T}$  для реакции разложения в воде продуктов присоединения алкоголятов к 2,4,6-тринитроанизолу.

#### 4. Расчёт степени омыления комплексов, проходящего параллельно их разложению

Определение степени протекания параллельной реакции омыления исследуемых продуктов присоединения было основано на том, что в точке 493 мμ (рис. I) поглощают только указанные комплексы, тогда как в точке 422 мμ поглощает также пикрат калия, который является продуктом реакции омыления.

Величина оптической плотности в точке 422 мμ, соответствующая поглощению комплекса в конце реакции ( $D_{422}^{\infty}$ ) рассчитывалась умножением оптической плотности при 493 мμ

( $D_{493}^{\infty}$ ) на соотношение оптических плотностей в этих точках в начале реакции ( $D_{422}^{\circ}/D_{493}^{\circ}$ ), которое ввиду незначительной степени омыления достаточно точно характеризует соотношение оптических плотностей комплекса. Тогда оптическая плотность, соответствующая поглощению пикрата калия в точке 422 мμ в конце реакции равна:

$$D^{\text{пикр.}} = D_{422}^{\infty} - D_{493}^{\infty} \frac{D_{422}^{\circ}}{D_{493}^{\circ}} \quad (3)$$

Определив заранее коэффициент молярного погашения пикрата калия ( $\epsilon_{422} = 6600$ ), можно вычислить его концентрацию в растворе в конце реакции. Расчёт для наиболее стойкого продукта присоединения амидата калия к 2,4,6-тринитро-анизолу даёт следующие результаты:

$$D^{\text{пикр.}} = 1,034 - 0,596 \cdot 1,638 = 0,059$$

$$c^{\text{пикр.}} = \frac{0,059}{6600 \cdot 1,005} = 0,88 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

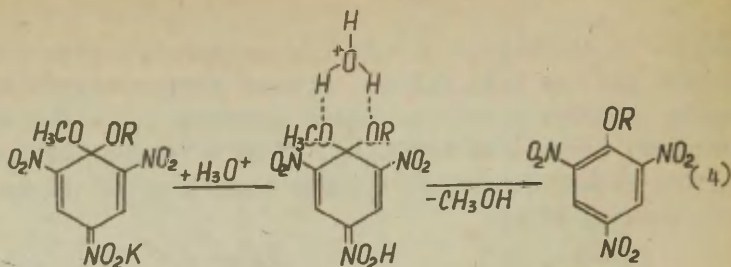
Это составляет всего лишь 3,59% от концентрации исходного комплекса ( $1,979 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

### Обсуждение результатов

Зависимость скорости разложения комплексов от кислотности среды позволяет сделать предположение, что вторая стадия нуклеофильного замещения осуществляется путём гидролиза соли слабой хинолонитрокислоты. При этом с ростом степени активации молекулы увеличивается сила кислоты и скорость гидролиза падает.

С другой стороны, проведенные в настоящей работе кинетические измерения показали, что скорость реакции уменьшается с ростом нуклеофильности присоединенной к тринитро-анизолу алкоксигруппы. По-видимому, образовавшаяся в результате гидролиза нестойкая хинолонитрокислота разлагается в результате гидратации обеих алкоксильных групп гидроксониевым ионом за счёт водородной связи (схема 4)

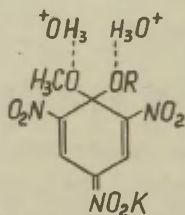




( II )

С увеличением нуклеофильности OR-группы её водородная связь с ионом гидроксония становится прочнее и соответственно ослабевает связь последнего с метоксигруппой. Это приводит к уменьшению скорости отщепления метоксильной группы в виде метилового спирта.

При избытке протонов (разложение кислотой) гидратируются обе алкоксильные группы ( III ) и их отщепление становится равновероятным. В результате этого образуется смесь двух эфиров.



( III )

Аналогично можно представить разложение другими протонными растворителями.

Полученная последовательность алкоксигрупп по скорости разложения соответствует их ряду по относительной нуклеофильности, установленному нами ранее <sup>2</sup>. Интересно отметить, что величины молярных коэффициентов погашения исследуемых комплексов также закономерно уменьшаются с ростом длины цепи присоединенной алкоксигруппы. При этом для

продуктов присоединения алкоголятов разветвленных спиртов величины  $\xi$  значительно ниже, чем в случае соответствующих нормальных изомеров. По-видимому, эти коэффициенты могут служить мерой тех пространственных препятствий, которые создаются алкильными радикалами вокруг реакционного центра.

Сравнение полученных данных с результатами исследований других авторов<sup>14</sup> указывает на то, что в метаноле разложение этих же продуктов присоединения протекает в три с лишним раза быстрее, а энергия активации почти вдвое меньше. Это, по-видимому, обусловлено тем, что выделяющийся в процессе разложения метилат калия в воде мгновенно переходит в едкое кали. Последнее создает более основной раствор, чем эквивалентное количество метилата калия в метаноле. Поэтому, несмотря на то, что вода обладает более кислыми свойствами, разложение комплексов в ней протекает с меньшей скоростью.

С другой стороны, определенные нами энергии активации достаточно близки к величинам, рассчитанным теоретическим путём для процесса разложения Миллером<sup>17</sup> и Абэ<sup>16</sup>.

### ВЫВОДЫ:

1. Изучена кинетика гидролиза продуктов присоединения алкоголятов к 2,4,6-тринитроанизолу при различных температурах. Определены энергия и энтропия активации этого процесса.

2. Предложен механизм разложения водой продуктов присоединения алкоголятов к 2,4,6-тринитроанизолу.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. С.С.Гитис, А.И.Глаз, ЖОХ, 27, 1897 (1957)
2. С.С.Гитис, М.С.Малиновский, А.И.Глаз, ЖОХ, 28, 2262 (1958).
3. С.С.Гитис, С.Е.Репчинская, ЖОХ, 29, 2646 (1959).
4. С.С.Гитис, В.И.Трунов-Красовский, ЖОХ, 29, 2648 (1959).
5. С.С.Гитис, М.С.Малиновский, А.М.Прохода, В.П.Срибная, ЖОХ, 30, 3072 (1960)
6. С.С.Гитис, А.И.Глаз, ЖОХ, 30, 3807 (1960).
7. С.С.Гитис, М.О.Терешкевич, Л.И.Гарус, А.И.Глаз, О.К.Скарре, ЖОХ, 31, 2902 (1961).
8. С.С.Гитис, И.П.Грагеров, А.И.Глаз, ЖОХ, 32, 2308 (1962).
9. С.С.Гитис, А.И.Глаз, Л.М.Ягупольский, ЖОХ, 33, 138 (1963).
10. С.С.Гитис, А.И.Глаз, ЖОХ, 37, 902 (1963).
11. С.С.Гитис, А.И.Глаз, А.Я.Каминский, ЖОХ, 33, 3301 (1967).
12. *J. Meisenheimer, Ann.*, 323, 205 (1902).
13. С.С.Гитис А.И.Глаз, А.Ш.Глаз, ЖОРХ, в печати.
14. *T. Abe, T. Kunitai, H. Arai, Bull. Chem. Soc., Japan*, 38, 1526 (1965).
15. *J. Miller, J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1628 (1963).
16. *T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 508 (1964).

УДК 541.127 + 547.546

The Kinetics of Water Decomposition of Alkoxide Adducts  
to 2,4,6-trinitroanisole.

S.S. Gitis, A.J. Kaminski, A.J. Glaz and Z.A. Kozina.

The All-Union Scientific Research and Projecting  
Institute of Monomers (Tula)

Received: July 31, 1967

S U M M A R Y

The kinetics of the water decomposition of the adducts of primary alcohols to 2,4,6-trinitroanisole has been investigated. The rate measurements were carried out by the spectrophotometric determination of the decoloration of the water solution of the complex. It was found that the hydrolysis proceeds by a pseudounimolecular mechanism in the decomposition products. A reaction pattern is suggested which consists of the hydrolysis of a weak salt of the nitrolic acid with subsequent substitution of the methoxy group, under the influence of the hydronium ions. The energy and the entropy of activation were calculated.

For the obtained kinetic data see table in Russian text.

О ВЛИЯНИИ МЕТАЛЛА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИОННУЮ  
СПОСОБНОСТЬ АНИОНРАДИКАЛОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М.И.Терехова, Э.С.Петров, А.И.Шатенштейн

Физико-химический институт им.Л.Я.Карпова,Москва

Поступило 4 июля 1967 г.

Положение равновесия ионной диссоциации аддуктов ароматических углеводородов со щелочными металлами зависит от условий сольватации катиона щелочного металла<sup>1,2</sup>. Это обстоятельство отражается на реакционной способности анионрадикалов (а.р.) при изменении растворителя или металла<sup>3-5</sup>. Выяснение закономерностей влияния среды и противоиона на реакционную способность а.р. в связи со все более широким использованием а.р. в химии полимеров и в препаративной химии становится весьма актуальным. В этой работе приводятся предварительные результаты изучения кинетики металлирования трифенилметана (TFM) действием а.р. нафталина (Nph), дифенила (Dph) и антрацена (Antr) в некоторых эфирах.

С вопросом о реакционной способности а.р. связана проблема их устойчивости в растворах. Известно<sup>6,7</sup>, что исследуемые аддукты могут взаимодействовать с эфирами, образуя металлоорганические соединения иного строения. Выяснение закономерностей этих процессов имеет немаловажное значение, так как, если ими пренебрегать, то можно допустить серьезные ошибки в количественных исследованиях, проводимых с а.р. . В связи с этим мы начали изучение устойчивости аддуктов в зависимости от углеводорода, металла и растворителя. В этом сообщении приводятся наблюдения относительно устойчивости аддуктов Nph в эфирных растворах.

Методика исследования

Исследование проводилось спектрофотометрическим методом и методом ЭПР. В качестве растворителей использовали диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим - DG), 1,2-диметокси-



этан (DME) , 1,2-метоксиэтоксиэтан (МЕЭ), 1,2-диэтоксиэтан (DEE) , тетрагидрофуран (THF) и тетрагидропиран (THP). Методика очистки растворителей и приготовления растворов аддуктов описаны ранее<sup>7,8</sup>.

Кинетику металлизирования измеряли при 22°-23°С. Полученный при -78°С на зеркале металла раствор аддукта сливали в вакууме через плотный стеклянный фильтр (чтобы задержать частички металла) в оптическую кювету, после чего ампулу с металлическим зеркалом отпаивали. Определив спектрофотометрически концентрацию а.р. , которую варьировали в пределах (0,7-1,1)·10<sup>-3</sup> мол/л , в раствор в условиях вакуума вводили навеску ТФМ . За ходом реакции между аддуктом и

ТФМ следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения спектра а.р. в области 600-850 мμ , где поглощение света карбанионами ТФМ ничтожно мало, а также по изменению оптической плотности раствора при λ = 495 мμ (максимум поглощения в спектре карбаниона ТФМ<sup>9</sup>). Во всех случаях, независимо от растворителя и катиона, для расчетов принимали следующие значения коэффициентов экстинкции (ε<sub>λ</sub> , л.моль<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>): для карбанионов ТФМ<sup>9</sup>  
 $\epsilon_{495} = 2,5 \cdot 10^4$  , для а.р. Nph<sup>7</sup>  $\epsilon_{810} = 3,2 \cdot 10^3$  и  
 $\epsilon_{495} = 1,4 \cdot 10^3$  .

Реакция имеет первый порядок по концентрации а.р. и ТФМ. Опыты проводили в условиях двадцатикратного избытка ТФМ и константу скорости вычисляли по уравнению первого порядка. Константы скорости, вычисленные по исчезновению а.р. и по накоплению карбанионов ТФМ , совпадали в пределах 15-20%.

Аналогично выполнены опыты по металлизированию ТФМ анионрадикалами Dph и Antr , дианионами (д.а.)

Antr , карбанионами дигидронафталина, полученными реакцией калийнафталина со стеариловым спиртом<sup>10</sup> , и карбанионами дигидроантрацена, которые получены реакцией дигидроантрацена с калием<sup>10</sup> .

Устойчивость аддуктов оценивали по уменьшению концентрации а.р. в растворе при комнатной температуре. При этом часть раствора аддукта, полученного на зеркале металла при  $-78^{\circ}\text{C}$ , отфильтровывали в вакууме в оптическую кювету, служившую для изучения устойчивости аддукта в условиях отсутствия контакта с зеркалом металла, и отпаивали её. За изменением концентрации а.р. в растворе, оставшемся на зеркале металла, следили при помощи второй оптической кюветы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### I. Металлирование

В табл. I указаны константы скорости ( $\text{к} \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ) реакции TFM с калийнафталином в эфирах, близких по величине диэлектрической постоянной (DC), но заметно различающихся сольватирующей способностью по отношению к катионам щелочных металлов. Последняя качественно охарактеризована относительными величинами равновесных концентраций натрийдифенила ( $\text{C}_{\text{ND}}$ ), установленными ранее<sup>7, II</sup>. В табл. 2 приводятся величины  $\text{к} \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ , определенные для металлирования TFM аддуктами Nph с различными металлами в DME и DEE.

Таблица I

Влияние растворителя на скорость металлирования TFM

Эфир	: DG	: DME	: MEE	: THF	: DEE	: THP
к	0,8	I	2,5	I,2	2,5	3
$\text{C}_{\text{ND}}$	I00	I00	60	45	I5	I0
$\text{DC}_{25^{\circ}}$	7,3	7,0	5,8	7,3	4,9	5,4

Таблица 2

Влияние катиона на скорость металлизации TFM

Катион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$
DMF	I	0,5	I	IO
DEE	I,2	0,8	2,5	IO

Сопоставление данных обеих таблиц приводит к заключению, что скорость металлизации TFM анионрадикалами  $\text{Nph}^-$  имеет тенденцию увеличиваться при ослаблении степени сольватации катиона. Последняя уменьшается как при ухудшении сольватирующей способности эфира, так и при увеличении радиуса катиона<sup>7,12</sup>. Отмеченная закономерность противоположна той, что наблюдается в реакции а.р. бензофенова с галоиданкилами<sup>5</sup> и при металлизации TFM н.бутиллитием<sup>13</sup>, где скорость реакции возрастает с усилением сольватирующей способности растворителя.

Вероятно, это связано с различием механизмов реакций металлизации карбанионами и анионрадикалами. В первом случае, как показали измерения кинетического изотопного эффекта<sup>13</sup>, скорость реакции лимитируется стадией разрыва C-H-связи, по которой происходит замещение водорода на металл, при атаке атома водорода карбанионом. Поэтому реакция идет тем быстрее, чем слабее связан карбанион с катионом, т.е. чем сильнее катион сольватирован. Видимо, при металлизации TFM аддуктами  $\text{Nph}^-$  катион щелочного металла участвует в переходном состоянии реакции. Во всяком случае, свободный а.р. оказывается менее реакционноспособным, чем ионная пара. Об этом свидетельствует повышение скорости реакции по мере уменьшения концентрации свободных ионов, которая, как было показано кондуктометрически<sup>1,2</sup>, падает с ростом радиуса катиона и с ослаблением сольватирующей способности растворителя.

Как следует из результатов предварительных опытов с аддуктами Dph и Antr (табл.3), существенное влияние на кинетику металлизации TFM оказывает природа а.р., реакционная способность которого изменяется неодинаково в зависимости от растворителя и катиона. Приведенные в табл.3 ориентировочные значения констант скорости ( $\kappa \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ) исчезновения а.р. при металлизации TFM в DME и DEE показывают, что а.р. Antr менее реакционноспособны, чем а.р. Dph или Nph. В случае аддуктов с натрием в DME несколько быстрее идет реакция с а.р. Nph, но если противоионом является  $K^+$ , то в обоих растворителях более реакционноспособными оказываются а.р. Dph.

Таблица 3

Влияние природы а.р. на кинетику металлизации TFM

Растворитель :	Катион :	Dph :	Nph :	Antr
DME	$Na^+$	0,1	0,5	<0,01
	$K^+$	>10	1	0,5
DEE	$Na^+$	0,7	0,8	<0,01
	$K^+$	>10	2,5	0,1

Согласно предложенной в литературе<sup>14</sup> схеме механизма металлизации TFM анионрадикалами, на одной из стадий этой реакции из а.р. образуется карбанион соответствующего дигидропроизводного, который далее металлизует другую молекулу TFM. При металлизации аддуктами Nph карбанионы  $NphN^-$  нами не были обнаружены. Вероятно, это вызвано тем, что они взаимодействуют с TFM быстрее, чем а.р. Nph. Так, например, в случае дигидронафтилкалия ( $KNphN^-$ )  $\kappa > 1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . При металлизации же TFM аддуктами Dph в DEE характер изменения спектра раствора в ходе реакции позволяет заключить, что одновременно

с карбанионами TFM образуются карбанионы дигидродифенила, которые затем металлируют TFM со скоростью гораздо меньшей, чем а.р. Dph или карбанионы  $\text{NphH}^-$ . Карбанионы  $\text{AntrH}^-$ , как и  $\text{NphH}^-$  очень быстро металлируют TFM, но реакция не доходит до конца, а устанавливается равновесие, которое в DME сдвинуто в сторону карбанионов TFM в большей степени, чем в DEE.

Судя по предварительным данным, д.а. в реакции металлирования более реакционноспособны, чем а.р.. Реакция TFM с д.а. Antr в DEE идет мгновенно и до конца, если противоионом является  $\text{K}^+$ , в случае  $\text{Na}^+$  скорость этой реакции меньше, но тоже велика ( $k > 1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ ).

Реакция TFM с а.р. Dph, Nph и Antr изучалась также методом ЭПР. Полученные данные, в общем, согласуются с результатами спектрофотометрического исследования. Так, в случае реакции TFM с аддуктами Antr в DME и DEE а также с натрийдифенилом в DME интенсивность сигнала ЭПР незначительно уменьшается. При добавлении TFM к растворам калийнафталидина в DME и DEE интенсивность сигнала ЭПР заметно убывает во времени, причем в случае раствора в DEE сигнал исчезает быстрее, чем в DME. Время полного исчезновения сигнала ЭПР при металлировании TFM калийдифенилом в DME (10-15 мин) несколько меньше, чем в DEE (30-40 мин).

## 2. Устойчивость анионрадикалов

Растворы аддуктов Nph без контакта с зеркалом металла сохраняются неизменными довольно длительное время независимо от вида катиона. Концентрация а.р. уменьшается не более, чем на 2% в течение суток. Гораздо менее устойчивы растворы в присутствии зеркала калия и цезия. Уже через два часа в растворе остается соответственно, примерно, 40% и 30% от первоначального количества а.р. Nph (см. рис. I). В присутствии же металлического натрия концентрация а.р. в течение суток уменьшается всего на 1-2%. Однозначные результаты о влиянии металлического лития на устойчивость а.р. Nph не могли быть получены, так как Nph при



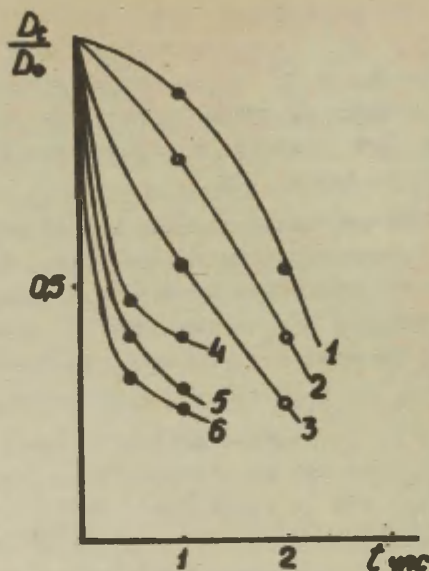


Рис. I

Влияние металла на устойчивость а.р. Nph  
в эфирах:

1 - K, DEE ; 2 - K, THF ; 3 - K, DG ;  
4 - Cs, DEE ; 5 - Cs, THF ; 6 - Cs, DG .

$D_0$  - оптическая плотность раствора при  
 $\bar{\lambda} = 810\text{m}\mu$  в начальный момент времени,  
 $D_t$  - в момент времени  $t$  .

реакции с литием легко превращается в д.а.<sup>6,15</sup>, спектр которых накладывается на спектр а.р. и продуктов их разрушения. Найдено, что в DG, DME и THF аддукт Nph с литием разрушается, примерно, с той же скоростью, что и аддукты с калием. В плохо сольватирующих растворителях (DEE, диоксан) с реакцией разрушения а.р. конкурирует реакция их диспропорционирования в д.а., которые в этих растворителях довольно устойчивы.

При разрушении аддуктов  $\text{Nph}$  цвет раствора изменяется с зеленого на бурый, а затем на коричневый или красный, в зависимости от растворителя и металла. При этом в спектре раствора постепенно ослабевают (вплоть до полного исчезновения) полосы поглощения, соответствующие а.р. ( $365\text{m}\mu$  и  $810\text{m}\mu$ ), и появляется полоса с широким максимумом в области  $440\text{m}\mu$ . Как показали Вельтхорст и Хойтинк<sup>10</sup>, спектр с широкой полосой поглощения в области  $440\text{m}\mu$  характерен для карбанионов  $\text{NphN}^-$ . Это позволяет предположить, что при разрушении а.р.  $\text{Nph}$  образуются карбанионы  $\text{NphN}^-$ . В пользу этого предположения говорит также то, что продукты разрушения калийнафталина металлируют ТМ с большой скоростью, как и  $\text{NphN}^-$ .

Оливье<sup>6</sup> считает, что указанные карбанионы возникают вследствие перехода протона или атома водорода от молекулы растворителя к а.р. Такие процессы, по-видимому, могут проходить в исследуемых системах крайне медленно. В то же время установленный нами эффект ускорения процесса разрушения аддуктов в присутствии металлического зеркала позволяет высказать иные предположения о его механизме.

Возможно, что ускорение реакции связано с восстановлением а.р. на зеркале металла в д.а., которые очень быстро протонируются растворителем. В пользу этого говорит более высокая, чем у а.р.  $\text{Antg}$ , реакционная способность д.а. этого углеводорода (см. выше данные по металлизации), а также наблюдавшийся нами процесс протонирования д.а.  $\text{Antg}$ , протекавший в отсутствие зеркала металла. Вместе с тем, не исключено, что роль щелочного металла заключается в расщеплении эфира с образованием алкоголятов и алкильных радикалов<sup>16</sup>. Рекомбинируя с последними, а.р. превращаются в карбанионы дигидроалкилпроизводных  $\text{Nph}$ . Эта гипотеза отчасти подтверждается тем, что ориентировочные значения коэффициентов экстинкции продуктов разрушения калийнафталина в 1,5–2 раза превышают коэффициент экстинкции

Работа продолжается в направлении более глубокого изучения реакции металлизации с привлечением метода ЭПР,

а также в направлении расширения круга реакций, протекающих с участием а.р.

Измерения спектров ЭПР были выполнены в Группе радиочастотной спектроскопии НИФХИ им.Л.Я.Карпова. Авторы приносят благодарность сотрудникам этой группы - В.Н.Соколову и А.А.Миклашевскому - за измерения спектров ЭПР, и В.И.Муромцеву - за интерес к работе.

#### Литература

1. Э.С.Петров, М.И.Белуcова, А.И.Шатенштейн. Реакционная способность органических соединений 2, 316 (1965).
2. P.Chang, R.V.Slates, M.Szwarc, J. Phys. Chem. 70, 3180 (1966).
3. J.F.Garst, E.R.Zabolotny, J.Am.Chem.Soc. 87, 495 (1965).
4. A.G.Evans, B.J.Tabner, J. Chem. Soc. 1963, 4613.
5. E.Warhurst, R.Wittaker. Trans. Far. Soc. 62, 707 (1966).
6. G.Henrici-Olivé, S.Olivé, Zeitschr. Phys. Chem. N.F. 43, 334, 340 (1964).
7. Э.С.Петров. Диссертация ФХИ им.Карпова. Москва 1965.
8. Э.С.Петров, Е.А.Яковлева, А.И.Шатенштейн, ЖОХ 33, 107 (1963).
9. И.В.Астафьев, А.И.Шатенштейн. Оптика и спектроскопия, 6, 631 (1959).
10. N.H.Velthofst, G.J.Hoijtink. J. Am. Chem. Soc. 87, 4529 (1965).
11. А.И.Шатенштейн, Э.С.Петров, М.И.Белуcова, К.Г.Янова, Е.А.Яковлева. ДАН СССР 151, 353 (1963).
12. D.N.Battacharyya, G.L.Lee, J.Smid, M.Szwarc. J. Phys. Chem. 69, 608 (1965).
13. Е.А.Коврижных, Ф.С.Якушин, А.И.Шатенштейн. Реакционная способность органических соединений, 3, 209 (1966).
14. J.I.Eisch. W.C.Kaska. J. Org. Chem. 27, 3745 (1962).
15. А.И.Шатенштейн, Э.С.Петров, М.И.Белуcова. Реакционная способность органических соединений. Тарту I, 191 (1964)
16. F.S.Dainton, D.M.Wiles, A.N.Wright. J. Chem. Soc. 1960, 4283.

Effect of Metal and Solvent on the Reactivity  
of the Aromatic Radical Anions

M.I.Terekhova, E.S.Petrov, A.I.Shatenshtein  
L.Y.Karpov Physicochemical Institut, Moscow

Received July 4, 1967.

S u m m a r y

In this work the effect of conditions of solvation of alkali metal cation on the reactivity of radical anions (r.a.) of diphenyl (Dph), naphtalene (Nph) and anthracene (Antr) in the reaction of metallation of triphenylmethane (TFM) has been investigated. The data about stability of Nph r.a. in the ether solutions are also reported.

The following solvents are used : diethylene glycol dimethyl ether (diglym - DG); 1,2-dimethoxyethane (DME); 1,2-methoxyethoxyethane (MEE); 1,2-diethoxyethane (DEE); tetrahydrofuran (THF) and tetrahydropyran (THP). The solvating power of these ethers is characterised by the values of relative equilibrium concentration of sodium diphenyl<sup>7,11</sup> ( $C_{ND}$ , table I). The kinetics of metallation was measured by spectrophotometry at 22-23°C in a 20 fold excess of TFM. The rate constants ( $k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ , tables I-3) were calculated from the first order equation.

The rate of metallation of TFM with Nph r.a. tends to increase with increasing cation radius or decreasing solvating power of ether, that is with a decrease in the degree of cation solvation<sup>7,12</sup> and an increase in the degree of ionic association<sup>1,2</sup>. Hence the reactivity of a free r.a. is lower than that of an ion pair. It is apparent that under metallation of TFM with Nph r.a. an alkali cation takes part in the transition state.

The nature of r.a. has a great influence on the metallation kinetics of TFM. The reactivity of r.a. is changed unequally depending on the solvent and cation (table 3). For example Dph r.a. reacts much more rapidly than Nph r.a., if  $K^+$  is cation, but the same reaction proceeds more rapidly

with Nph r.a., if the cation is  $\text{Na}^+$ .

The dihydronaphtalene anions ( $\text{NphH}^-$ ) are intermediate in the reaction under examination<sup>14</sup>. The rate of metallation of TFM with  $\text{NphH}^-\text{K}^+$  is greater than that of metallation with Nph r.a. The reaction of TFM with the dihydroanthracene anions ( $\text{K}^+$  is cation) proceeds very rapidly, but it does not react completely, the equilibrium in DME being shifted towards anion TFM to a greater degree than in DEE.

The reactivity of dianions (d.a.) appears to be higher than that of corresponding r.a. For example the reaction of TFM with Antr d.a. in DEE occurs vigorously and completely, if the cation is  $\text{K}^+$ ; in case of  $\text{Na}^+$  the rate of reaction is lower, but it is also large ( $k > 1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ).

The data obtained under examination of the reaction of TFM with r.a. of Dph, Nph and Antr by ESR are in agreement with those of spectrophotometry.

The stability of the solutions of Nph r.a. was investigated by spectrophotometry at room temperature. The solutions without contact with a metal mirror are stable for a long time : for 24h. the concentration of r.a. decreases no more than 2%. After 2h. contact with a K and Cs mirror in solution about 40% and 30% of the initial quantity of r.a. remain respectively (fig.1). R.a. are destroyed (approximately at the same rate) in the presence of a Li mirror in DG, DME and THF. The presence of Na does not have practically any effect on the stability of Nph r.a. : for 24h. the concentration of r.a. decreases approximately by 2%.

When destroyed r.a. seem to turn into anions of dihydronaphtalene, as the appearance of  $440\text{m}\mu$  absorption band in the spectrum of solution confirms (see also<sup>6,10</sup>). An acceleration of this process in the presence of a metal mirror may be caused by reduction of r.a. into the more reactive d.a. It is also possible that the alkali metal destroys the ether forming the alkyl radicals, which upon recombining with r.a. form the anion of dihydroalkylnaphtalene.

In our further investigations we intend to examine more deeply the reactions of metallation.



# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ С ПИПЕРИДИНОМ

Н.К.Данилова, С.М.Шейн

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 6 июля 1967 г.

Влияние природы растворителя на константы скоростей реакций ароматических соединений с нуклеофильными реагентами является одной из наиболее важных проблем, возникающих при изучении этих реакций. Чтобы понять природу влияния растворителей на реакционную способность орто- и пара-замещенных хлорбензолов, нами измерены скорости реакций о-, п-нитрохлорбензолов и о-, п-хлорфенилтрифторметилсульфонов с пиперидином в спиртах, бензоле, диметилформамиде, сульфолане и в их смесях.

Замена неполярного растворителя (бензола) полярными (спирты) и апротонными биполярными растворителями (диметилформамид, сульфолан) для реакций пара-замещенных хлорбензолов с пиперидином вызывает увеличение констант скоростей реакций (таблица I). Константы скоростей реакций орто-замещенных хлорбензолов с пиперидином в метаноле меньше, чем в бензоле. В диметилформамиде и сульфолане эти соединения реагируют с пиперидином быстрее, чем в бензоле, однако, это увеличение скоростей реакций в случае орто-изомеров намного меньше, чем для пара-замещенных хлорбензолов.

Наиболее интересные результаты получены нами при измерении скоростей реакций замещенных хлорбензолов с пиперидином в смешанных растворителях: метанол-бензол, метанол-диметилформамид и бензол-диметилформамид (рис. I-6).

Прежде всего необходимо отметить, что зависимости кон-

Таблица I

Влияние природы растворителей на скорости реакций замещенных хлорбензолов с пиперидином при 100°

Замещенные хлорбензолы	Относительные скорости реакций					
	$C_6H_6$	$p\text{-}C_7H_7OH$	$m\text{-}C_4H_9OH$	$CH_3OH$	ДМФА	Сульфолан
$p\text{-}NO_2$	I			I2	250	290
$p\text{-}SO_2CF_3$	I	6.3	6.5	9	370	310
$o\text{-}NO_2$	I			0.5	6	I2
$o\text{-}SO_2CF_3$	I	0.7	0.26	0.17	2.6	4.3

стант скоростей реакций от состава смешанных растворителей для соединений, содержащих нитро- или трифторметилсульфонильную группу в одном и том же положении бензольного кольца, имеют принципиально одинаковый характер. Вместе с тем, влияние состава смешанных растворителей на скорости реакций соединений, содержащих заместители в орто- или пара-положениях, различно, что наиболее резко проявляется при реакции в системе бензол-метанол.

Изменение констант скоростей реакций  $p$ -хлорфенилтрифторметилсульфона и  $p$ -нитрохлорбензола с пиперидином в зависимости от состава смеси метанол-бензол выражается прямой линией (рис. I). Линейна также зависимость констант скоростей реакций орто- и пара-замещенных трифторметилсульфонил- и нитрохлорбензолов с пиперидином от состава смесей бензола или метанола с диметилформамидом при содержании последнего более 0.35 мольных доли в бинарной смеси (рис. 3-6).

В.А.Пальм<sup>1</sup> показал, что, если на скорость реакции влияет лишь полярность среды (ионизирующая сила), то должна наблюдаться линейная зависимость между  $\lg k$  и мольной долей растворителей при проведении реакции в среде их бинар-

ных смесей. Отклонение от линейной зависимости указывает на наличие специфического взаимодействия между растворителем и реагирующими веществами в переходном состоянии. Отклонение от линейности наблюдается нами при реакции о- и п-нитрохлорбензолов, а также о- и п-хлорфенилтрифторметилсульфонов с пиперидином в системах бензол или метанол с диметилформамидом при содержании последнего менее 0.35

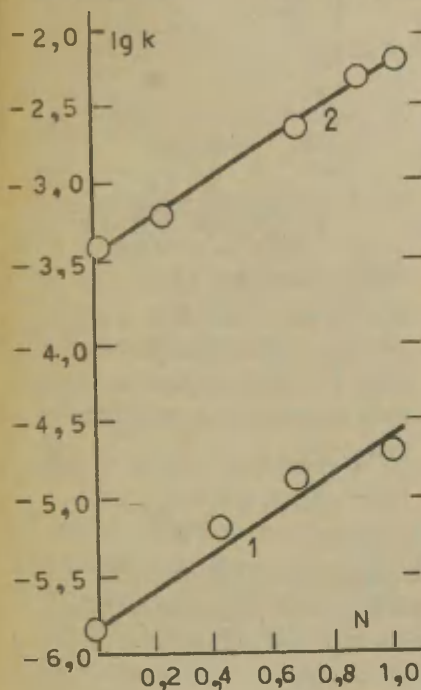


Рис.1 Зависимость  $\lg k$  от мольной доли спирта в смеси  $C_6H_6$ -MeOH при реакции п-нитрохлорбензола (1) и п-хлорфенилтрифторметилсульфона (2) с пиперидином.

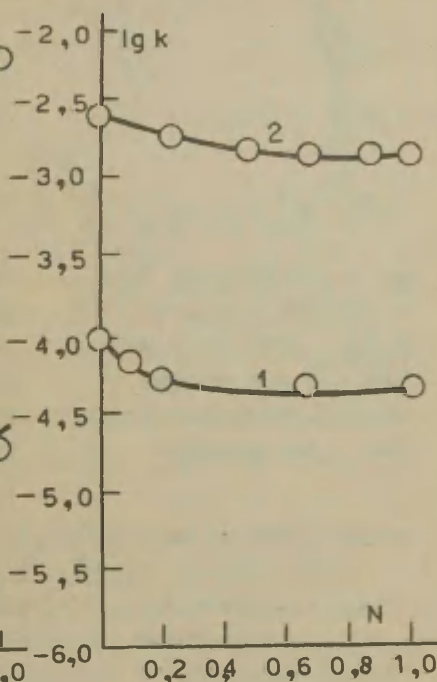


Рис.2 Зависимость  $\lg k$  от мольной доли спирта в смеси  $C_6H_6$ -MeOH при реакции о-нитрохлорбензола (1) и о-хлорфенилтрифторметилсульфона (2) с пиперидином.

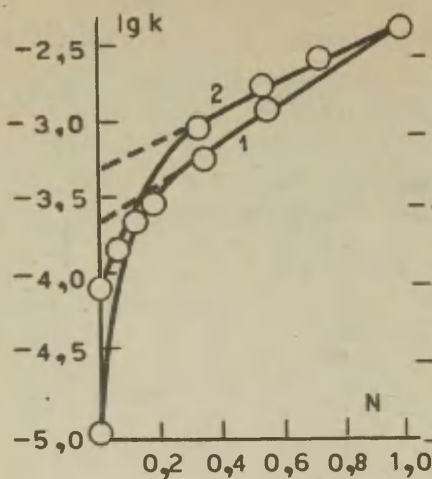


Рис.3 Зависимость  $\lg k$  от мольной доли ДМФА в смеси  $C_6H_6$ -ДМФА (2) и  $MeOH$ -ДМФА (1) при реакции п-хлорфенилтрифторметилсульфона с пиперидином.

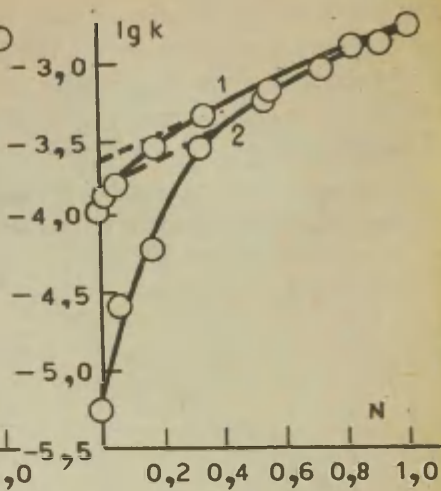


Рис.4 Зависимость  $\lg k$  от мольной доли ДМФА в смеси  $C_6H_6$ -ДМФА (2) и  $MeOH$ -ДМФА (1) при реакции п-нитрохлорбензола с пиперидином.

мольных доли в смеси растворителей.

Таким образом, характер влияния среды на скорости изученных реакций указывает на наличие как неспецифического, так и специфического взаимодействия растворителей с реагирующими веществами в переходном состоянии. Различие в поведении орто- и пара-изомеров обусловлено орто-эффектом нитро- или трифторметилсульфонильных групп, связанным, вероятнее всего, с наличием в переходном состоянии электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными атомами кислорода  $NO_2$  или  $SO_2CF_3$  групп, находящихся в орто-положении к реакционному центру, и положительно заряженным атомом азота реагента 2. Наличие такого взаимодей-

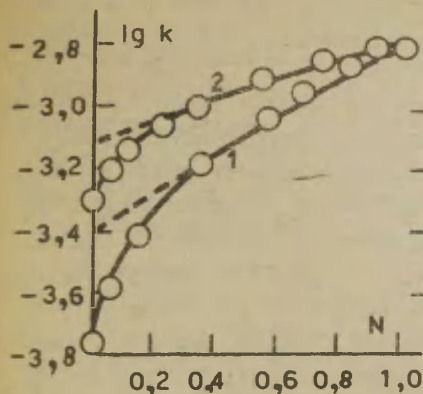


Рис.5 Зависимость  $\lg k$  от мольной доли ДМФА в смеси  $C_6H_6$ -ДМФА (2),  $MeOH$ -ДМФА (1) при реакции о-хлорфенилтрифторметилсульфона с пиперидином.

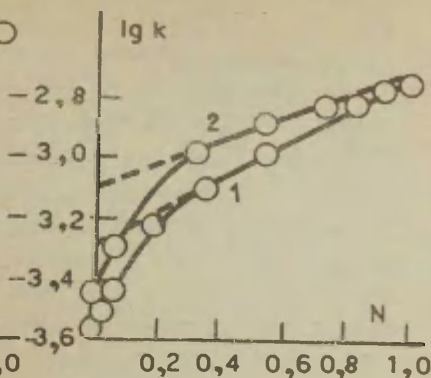


Рис.6 Зависимость  $\lg k$  от мольной доли ДМФА в смеси  $C_6H_6$ -ДМФА (2),  $MeOH$ -ДМФА (1) при реакции о-нитрохлорбензола с пиперидином.

ствия должно приводить к уменьшению скоростей реакций при увеличении полярности среды <sup>2,3</sup>. Как видно из представленных на рис.2 данных прибавление метанола к бензолу вызывает снижение констант скоростей реакций о-нитрохлорбензола и о-хлорфенилтрифторметилсульфона с пиперидином. По той же причине при реакции орто-замещенных хлорбензолов с пиперидином в смесях бензола или метанола с диметилформамидом специфическая сольватация диметилформамидом в метаноле и особенно в бензоле проявляется в значительно меньшей степени, чем при реакции пара-изомеров.

Необходимо также отметить, что специфическая сольватация диметилформамидом при реакциях пара-замещенных хлорбензолов с пиперидином в смесях этого растворителя с бензолом сказывается значительнее, чем в смесях с метанолом.



Это позволяет предположить, что специфическая сольватация диметилформамидом связана с проявлением основного гомогенного катализа.

Естественно, что различия во влиянии среды на скорости реакций орто- и пара-замещенных хлорбензолов должны привести к изменению соотношений скоростей реакций этих изомеров. Действительно, соотношение констант скоростей орто- и пара-замещенных хлорбензолов уменьшается при переходе от бензола к метанолу и к диметилформамиду (таб.2). Причины различий в величинах изменений скоростей реакций соединений, содержащих  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_2\text{CF}_3$  группы, связаны с их строением и величиной акцепторности. Эти вопросы будут нами рассмотрены отдельно вместе с данными для других заместителей.

Таблица 2

Влияние природы растворителей на соотношение констант скоростей реакций орто- и пара-замещенных хлорбензолов с пиперидином при 100°

Замещенные хлорбензолы	Отношение констант скоростей реакций орто- и пара-замещенных хлорбензолов		
	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_3\text{OH}$	ДМФА
$\text{NO}_2$	50	2.5	1.5
$\text{SO}_2\text{CF}_3$	9	0.17	0.06

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и очистка о- и п-хлорфенилтрифторметилсульфонов осуществлялась по методике, описанной ранее <sup>4</sup>.

В работе использовали п- и о-нитрохлорбензолы (чистые) после 2<sup>х</sup> кратной перекристаллизации из этилового спирта:

о-нитрохлорбензол, т.пл. 32,5-33°, п-нитрохлорбензол, т.пл. 82-83°. Спирты и бензол очищали перегонкой над металлургическим натрием, диметилформамид перегонкой с дифлегматором,  $n_D^{20} = 1.4311$ , т.кип. 151-153°. Сульфолан применяли чистый,  $n_D^{20} = 1.4830$ .

Методика эксперимента описана ранее <sup>5</sup>.

## ВЫВОДЫ

1. Измерены скорости реакций о-, п-хлорфенилтрифторметилсульфонов, о-, п-нитрохлорбензолов в бензоле, спиртах, диметилформамиде, сульфолане, а также в смешанных бинарных растворителях: бензол-метанол, бензол-диметилформамид, метанол-диметилформамид.

2. Показано, что изменение скоростей реакций при взаимодействии ароматических хлорпроизводных с пиперидином при изменении характера и состава среды определяется специфической и неспецифической сольватацией. Различное поведение орто- и пара-замещенных соединений объясняется наличием в переходном состоянии взаимодействия между реагентом и заместителем, находящимся в орто-положении к реакционному центру.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Пальм, Реакционная способность органических соединений, I, №1, 128, 140 (1964)
2. J.F. Bunnett *Quart. Revs.*, 12, 1 (1958); J.F. Bunnett R.J. Morath *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5051 (1955)
3. W. Gruizerstein, R. Bonelli, J. Brilleux, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1032 (1962)
4. Л.М.Ягупольский, М.С.Маренец, ЖОХ, 29, 278 (1959)  
Л.М.Ягупольский, Л.З.Ганденъсман, Л.И.Трушанина, Укр.хим.ж., 31, 1301 (1965)
5. С.М.Шейн, Н.К.Данилова, Известия СО АН СССР, сер.хим., №4 (1967).

УДК 541.127 + 547.539 + 547.541

Influence of the nature and the composition of  
the solvent on the rate coefficients of ortho-  
and para-substituted chlorobenzenes with piperidine

N.K. Danilova, C.M. Shein

Institute of Organic Chemistry, Academy of  
Sciences USSR, Siberian Division, Novosibirsk

Received July 6, 1967.

Summary

Influence of solvent on the reaction rates of the aromatic compounds with nucleophilic reagents is an important problem under investigation of reaction mechanism. To understand the nature of the solvent influence on the reactivity of ortho- and para-substituted chlorobenzenes, the reaction rates of ortho- and para-nitrochlorobenzenes and trifluoromethylsulfonylchlorobenzenes with piperidine in alcohols, benzene, dimethylformamide (DMFA), sulfolane and their mixtures were measured. The results of measurements are presented in table 1.

The most interesting results were received when measuring reaction rates in mixed solvents:  $C_6H_6$ -DMFA, MeOH-DMFA,  $C_6H_6$ -MeOH ( Fig. 1-6 ). Under carrying out the reactions of  $p-SO_2CF_3$ - and  $p-NO_2$ -chlorobenzenes with piperidine in mixture  $C_6H_6$ -MeOH linear dependence of  $\lg k$  vs. mole fraction of alcohol in double mixture is observed. Analogous linear dependence is also observed under carrying out the reactions ortho- and para-substituted chlorobenzenes in mixtures  $C_6H_6$  - DMFA and MeOH-DMFA by keeping the latter more 0.35 mole fraction in mixture of solvents. It is explained by absence of specific interaction between solvents and reactive substances ( only influence of solvent polarity ).<sup>1</sup>

By keeping DMFA less 0.35 mole fraction in mixture the

deviation from line takes place.

Thus, the character of influence of medium on the rates of studied reactions indicates on the presence specific and non specific interaction between solvents and reactive substances in transition state.

The dependences  $\lg k$  to the composition of solvent for compounds, containing nitro- or trifluoromethylsulfonyl groups in the same position of benzenes ring, have principle equal character ( Fig. 1,3,4 ), but they differ for ortho- and para-substituted chlorobenzenes ( Fig. 1-2, 3-5, 4-6 ), that is conditioned by ortho-effect of substituent, connected, probably, with the electrostatic interaction between positive piperidine nitrogen and negative oxygen atoms of  $\text{NO}_2^-$  or  $\text{SO}_2\text{CF}_3^-$  groups in the ortho transition state ( built-in solvation ).

In mixture  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-MeOH}$ , when solvent becomes more polar the reaction rate of ortho-substituted chlorobenzenes decreases ( and reaction rate of para-isomers increases ).

In mixture  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-DMFA}$  and  $\text{MeOH-DMFA}$  the reaction rates ortho-isomers increase, but considerably lesser extent than for para-isomers. It is caused with action of two opposition effects.

Naturally, different influence of medium on the reactivity of ortho- and para-substituted chlorobenzenes causes the change of ortho;para rate ratios in the various solvents (table 2 ).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТИ СОЛЬВОЛИЗА  
ГАЛОИДАНГИДРИДОВ АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ.

А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Л.М.Литвиненко, А.И.Торяник.

Донецкий государственный университет  
Донецкое отделение института физической химии  
им. Л.В.Писаржевского АН УССР  
Донецкий физико-технический институт АН УССР

Поступило 9 июля 1967 г.

Продолжая работы в области исследования механизма реакций ацилгалогенидов с различными нуклеофилами [1-3], мы решили изучить влияние состава растворителя и структуры ароматических сульфогалогенидов на скорости их сольволиза. Предметом настоящего сообщения являются некоторые результаты исследования нейтрального гидролиза п-толуолсульфогалогенидов в смешанных растворителях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

п-Толуолсульфохлорид [4], п-толуолсульфобромид [3] и диоксан [5] очищали по описанным методикам.

Для изучения скоростей гидролиза п-толуолсульфохлорида и п-толуолсульфобромид в смесях диоксана с водой применялась спектрофотометрическая методика, аналогичная описанной в [6].

Предварительными опытами было установлено, что максимумы поглощения п-толуолсульфохлорида, п-толуолсульфобромид и продуктов их гидролиза (см. рис. 1) расположены сравнительно далеко друг от друга и существенно различаются по величине. Было также найдено, что в водно-диоксановых смесях в максимуме поглощения п-толуолсульфогалогенидов удовлетворительно соблюдается закон Бера (рис. 2). Все



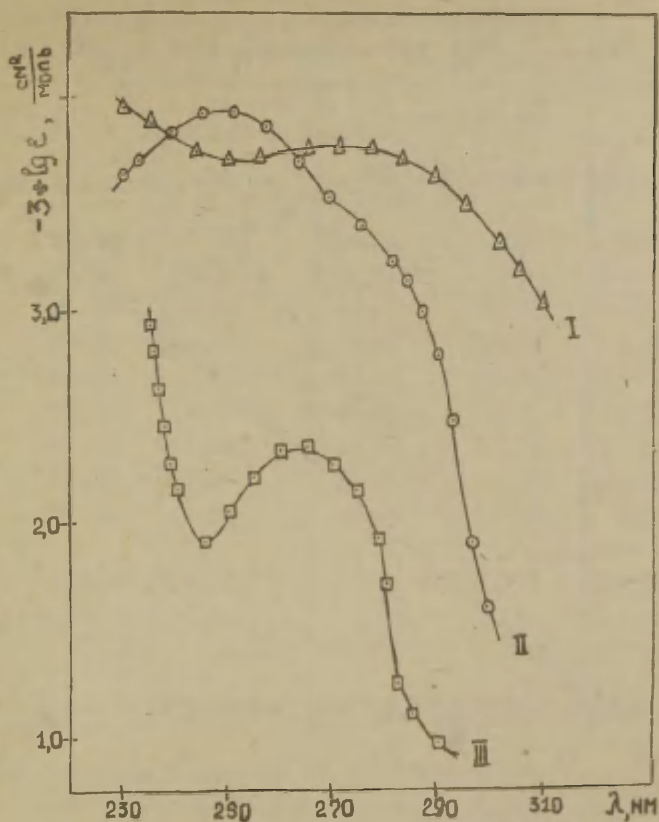


Рис.1. Кривые светопоглощения п-толуолсульфогалогенидов и продуктов их гидролиза при 25°. I- п-толуолсульфобромид в 90%-ном диоксане; II - п-толуолсульфохлорид в 80%-ном диоксане; III - п-толуолсульфокислота в 80%-ном диоксане.

это позволило осуществлять контроль за ходом процесса путем быстрого (20+ 30 сек) отбора проб из термостатируемой реакционной колбочки через определенные промежутки времени

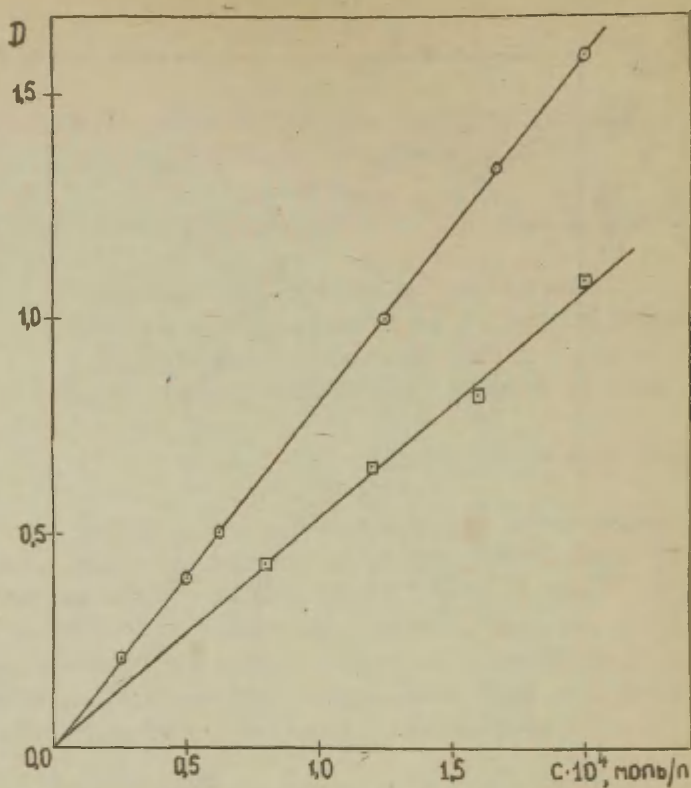


Рис.2. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) водно-диоксановых растворов п-толуолсульфогалогенидов от концентрации. ( $\odot$ ) — п-толуолсульфохлорид в 80%-ном диоксане при  $\lambda = 248$  нм; ( $\square$ ) — п-толуолсульфобромид в 90%-ном диоксане при  $\lambda = 274$  нм.

и измерения оптической плотности раствора в термостатируемой кювете в максимуме поглощения п-толуолсульфогалогенида. Отсчет времени производился в момент измерения опти-

Т а б л и ц а    I.

Кинетика гидролиза п-толуолсульфоталогенидов  
 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{X}$  в водном диоксиде при 35°C.

X = Cl			X = Br		
50%-ный диоксид-вода <sup>а)</sup>			70%-ный диоксид-вода		
Время (в мин)	Выход (в %)	$k \cdot 10^4$ (сек <sup>-1</sup> )	Время (в мин)	Выход (в %)	$k \cdot 10^4$ (сек <sup>-1</sup> )
9.67	23.38	4.59	5.91	11.23	5.42
16.67	37.66	4.73	9.75	26.85	5.35
18.67	42.86	5.00	14.41	36.89	5.32
23.67	49.35	4.79	18.91	45.60	5.37
30.00	61.04	5.24	26.33	56.25	5.23
37.67	68.18	5.07	34.50	66.30	5.25
46.67	75.32	5.00	43.75	73.50	5.05
$k_{\text{ср}} = (4.92 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$			$k_{\text{ср}} = (5.27 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$		

<sup>а)</sup>Здесь и далее имеются в виду объемные проценты.

ческой плотности. За начальный момент принималось время п первого отсчета. В случае быстрых реакций (период полуреакции— 1.5÷ 30 мин) скорость измерялась непосредственно в кювете, помещенной в массивный термостатирующий кювето-держатель. Все измерения проводились в квадратных кварцевых кюветах толщиной в 10 мм. В качестве эталона применялся смешанный растворитель соответствующего состава.

Константы скорости псевдопервого порядка ( $k$ ) рассч считывались по уравнению:

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{D_0}{D_t} \quad (I)$$

где  $D_0$  и  $D_t$  —оптическая плотность в начальный момент и момент времени  $t$  (сек) соответственно. Оценка точности средних значений констант скорости производилась при помощи методов математической статистики [7] с надежностью

Т а б л и ц а 2.

Сравнение констант скорости гидролиза п-толуолсульфохлорида ( $k \cdot 10^4$  в  $\text{сек}^{-1}$ ) в водном диоксане при 35°, полученных различными способами.

Растворитель Способ	50%-ный диоксан-вода	80%-ный диоксан-вода	90%-ный диоксан-вода
Спектрофото- метрический	$5.02 \pm 0.10$	$0.297 \pm 0.009$	$0.0537 \pm 0.0018$
Аргентомет- рический <sup>а)</sup>	4.90	0.295	0.0427
Ацидиметри- ческий <sup>б)</sup>	4.71	---	---

а) Рассчитано по данным Джозкинса и Хэмбли [8], полученным при других температурах.

б) Рассчитано по данным Р.В.Визгорт [9], полученным при других температурах.

0.90.

Определенные таким образом константы скорости гидролиза п-толуолсульфогалогенидов остаются практически постоянными<sup>ж/</sup> по ходу процесса (табл. I) и в пределах ошибки эксперимента совпадают с полученными другими методами (табл. 2). Каждая кинетическая кривая снималась 2-3 раза, и в сводной таблице <sup>3</sup>приведены средние значения констант скоростей из всех измерений.

Измерение коэффициентов самодиффузии в смесях ди-

<sup>ж/</sup> Наблюдаемое в некоторых случаях систематическое падение эффективных констант скорости по ходу процесса, как это имеет место для реакции п-толуолсульфобромида (табл. 2), обычно было настолько незначительно, что оно не принималось во внимание.

Т а б л и ц а    3.

Константы скорости гидролиза п-толуолсульфогалогенидов  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{X}$  в водном диоксана при  $35^\circ\text{C}$ .

Содержание воды		$k \cdot 10^4 (\text{сек}^{-1})$	
%	Мольная доля	X = Cl	X = Br
70	0.92	—	$73.6 \pm 2.9$
60	0.88	—	$38.4 \pm 0.80$
50	0.82	$5.02 \pm 0.10$	$22.0 \pm 0.30$
40	0.76	—	$11.2 \pm 0.10$
30	0.67	—	$5.29 \pm 0.06$
20	0.54	$0.297 \pm 0.009$	$2.75 \pm 0.10$
10	0.34	$0.0537 \pm 0.0018$	$0.407 \pm 0.004$
5	0.21	$0.00696 \pm 0.00032$	$0.0841 \pm 0.0033$
1	0.04	$0.00087$ а)	—
0	0.00	$0.00048$ б)	—

а) Оценено по 3 точкам.

б) Оценено по 2 точкам.

оксана с водой производилась методом спинного эха ЯМР по применявшейся одним из нас ранее методике [10].

Диэлектрическая постоянная водно-диоксановых растворов измерялась по методу биений на приборе типа Е 12-1 аналогично описанной в [11] методике.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Из принципа парциальной линейности (ППЛ), разработанного В.А.Падьом [12], следует, что для реакций, протекающих в смешанных растворителях, в случае однородного взаимодействия между компонентами бинарного растворите-



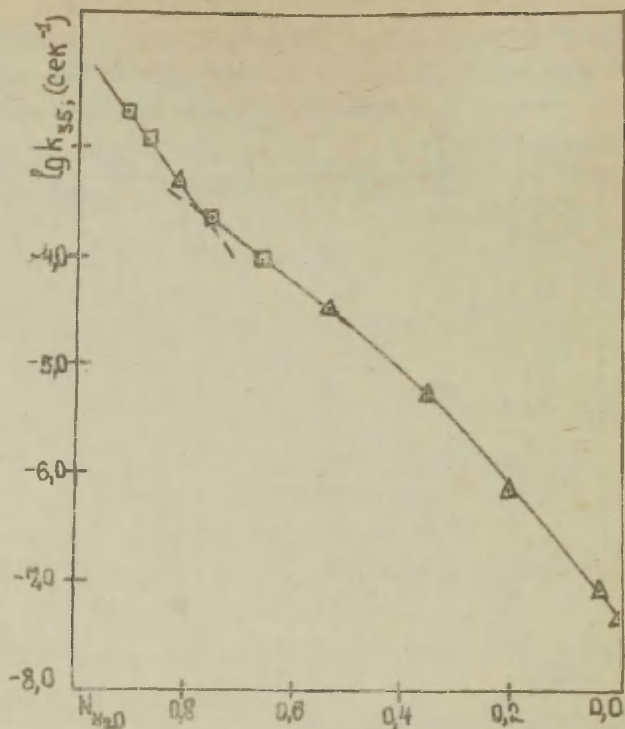


Рис.3. Зависимость  $\lg k$  скорости гидролиза п-толуолсульфохлорида в водном диоксиде от мольной доли воды в растворителе. ( $\Delta$ ) — получено в настоящей работе; ( $\square$ ) — рассчитано из данных Джонкинса и Хэмбли [8], полученных при других температурах.

ли и реагентами как в исходном, так и в переходном состоянии, должна соблюдаться линейная зависимость типа:

$$\lg k_{nij} = N_i \lg k_i + (1 - N_i) \lg j \quad (2)$$

где  $k_{nij}$  — константа скорости реакции в смешанном растворителе;  $k_i$  и  $k_j$  — соответственно константы скорости реак-

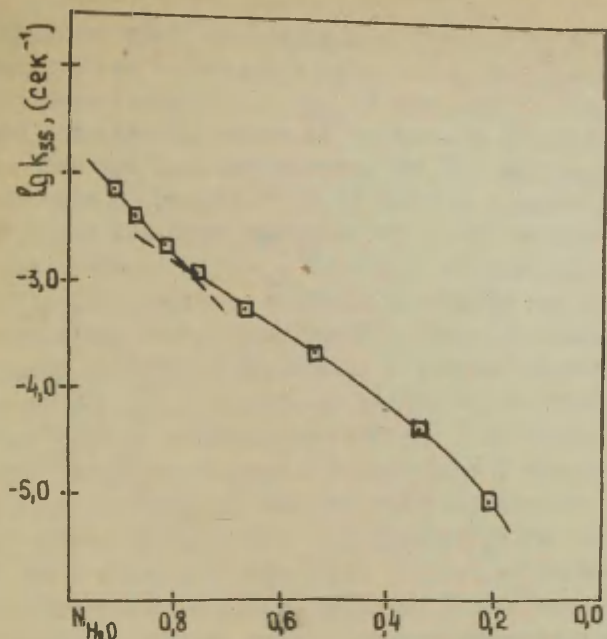


Рис.4. Зависимость  $\lg k$  скорости гидролиза п-толуолсульфобромида в водном диоксиде от мольной доли воды в растворителе.

ции в чистых  $i$ -том и  $j$ -том компонентах этого растворителя;  $N_i$  - мольная доля  $i$ -того компонента растворителя. Если же взаимодействие между реагентами и компонентами смешанного растворителя осуществляется по различным механизмам (так называемое неоднородное взаимодействие), то зависимость (2) соблюдаться не будет. В соответствии со сказанным на рис.3 представлена зависимость логарифма константы скорости гидролиза п-толуолсульфохлорида в водном диоксиде от состава растворителя. Как видно из этого рисунка, зависимость (2) в данном случае не имеет места. Здесь наблюдаются изломы при  $N_{H_2O} \approx 0.8$  и при  $N_{H_2O} \approx 0.3$ . На основании имеющихся в нашем распоряжении результатов решение вопроса о причинах, вызвавших более плавный излом на гра-

фике при  $N_{H_2O} \approx 0.3$ , не представляется возможным. Поэтому в рамках настоящей работы данный вопрос не рассматривается.

Наличие излома при  $N_{H_2O} \approx 0.8$  на рис. 3 казалось бы можно объяснить изменением механизма исследуемой реакции и изменением полярности растворителя, как это предполагается в некоторых работах [8,9] <sup>\*/</sup>. Однако, с этим плохо согласуется тот факт, что в случае гидролиза п-толуолсульфобромидов зависимость  $\lg k$  от  $N_{H_2O}$  (рис. 4) имеет такой же вид, как и для реакции с участием п-толуолсульфохлоридов (рис. 3). Если бы здесь действительно имело место изменение механизма реакции с изменением полярности среды, то это наблюдалось бы скорее при разных  $N_{H_2O}$ , ибо переход от одного механизма к другому определяется способностью сульфогалогенидов к сольватации и прочностью связей сера-галлоид в них. Мало вероятно, что оба эти фактора будут так изменяться от сульфохлорида к бромиду, что перемена механизма каждой из реакций произойдет при одной и той же мольной доле воды в смешанном растворителе. Анализ известных нам литературных данных также убеждает, что положение излома практически не зависит от природы сульфогалогенида. Например, как видно из рис. 5 и 6, где представлены данные по гидролизу различных замещенных бензолсульфохлоридов в водном диоксане и водном ацетоне соответственно, всюду при  $N_{H_2O} \approx 0.8$  наблюдается излом.

Итак, из всего сказанного выше можно сделать вывод, что изломы на графиках зависимости реакционной способности арилсульфогалогенидов от состава растворителя при

---

<sup>\*/</sup> Авторы указанных работ считают, что арилсульфохлориды гидролизуются по смешанному бимолекулярно-мономолекулярному механизму нуклеофильного замещения (аналогично механизмам  $S_N2 - S_N1$  у насыщенного атома углерода). Причем, в менее полярных смесях преобладает бимолекулярный механизм, а в более полярных — мономолекулярный механизм.

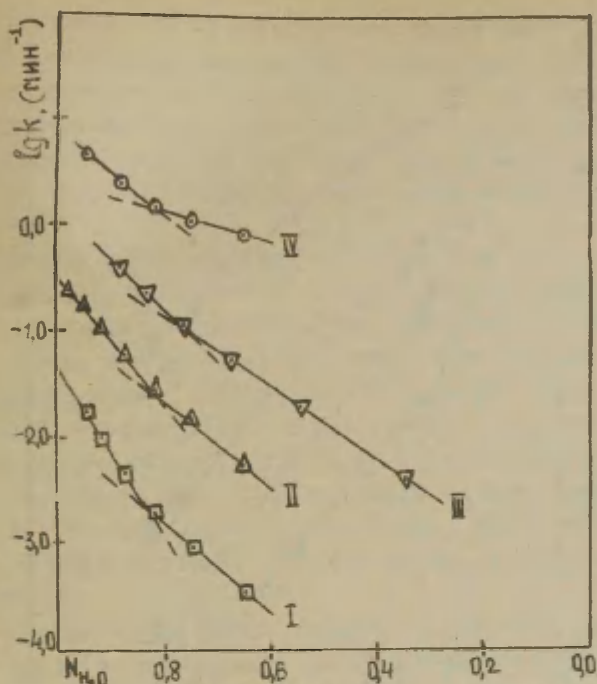


Рис.5. Зависимость  $\lg k$  скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов в водном диоксане от мольной доли воды в растворителе. I —  $p\text{-CH}_3$ ,  $30^\circ$  [9]; II —  $H$ ,  $30^\circ$  [9]; III —  $p\text{-Br}$ ,  $25^\circ$  [8]; IV —  $p\text{-NO}_2$ ,  $30^\circ$  [9].

мольной доле воды, равной 0.8, же могут быть вызваны изменением механизма реакции.

В таком случае наличие указанного излома может быть объяснено либо проявлением специфической сольватации реагентов, либо влиянием межмолекулярной структуры водных растворов. Так как ацетон и диоксан являются растворителями одного характера, то трудно решить вопрос о степени

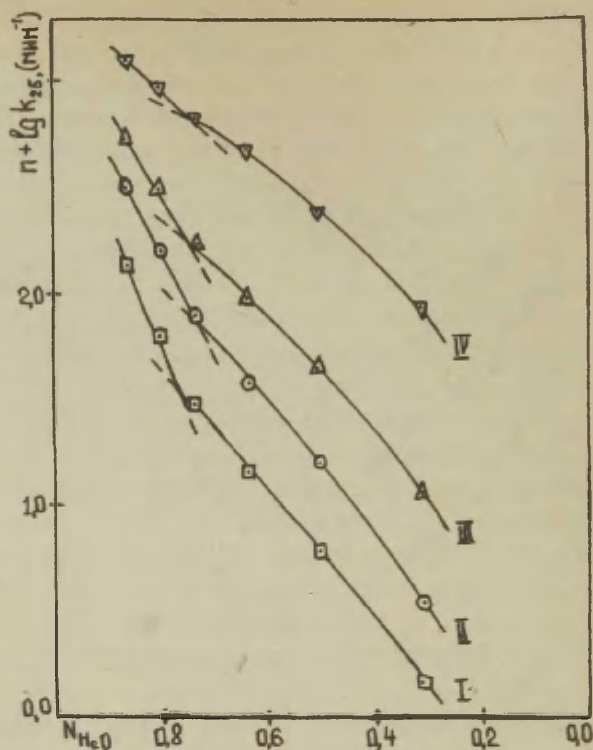


Рис.6. Зависимость  $\lg k$  скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов от мольной доли воды в водном ацетоне (по данным работы [8]). I — п-CH<sub>3</sub>; II — H; III — H-Br; IV — п-NO<sub>2</sub>.

влияния специфической сольватации на гидролиз арилсульфогалогенидов. К окончательному решению этого вопроса мы думаем подойти после исследования других смешанных растворителей. Тем не менее, на основании имеющихся результатов уже сейчас можно высказать предположение, что наличие ука-



заинного излома вряд ли может быть вызвано влиянием специфической сольватации, так как его положение практически не зависит ни от природы галогена, ни от природы заместителя в арилсульфогалогениде (рис. 3-6). Скорее всего данный излом обусловлен влиянием внутренней (межмолекулярной) структуры смешанного растворителя с изменением содержания воды в нем  $\kappa/$ .

Известно, что аномальные свойства воды и водных растворов [14, 15] определяются высокой степенью структурности воды в жидком состоянии. Способность молекул воды образовывать по четыре водородных связи (за счет двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар атома кислорода) приводит к сохранению в жидком состоянии ажурной льдоподобной структуры с частично заполненными полостями. Эти полости таковы, что в каждой из них может поместиться только одна молекула воды. Такие выводы получены на основе термодинамических [16] и рентгеноструктурных [17] исследований.

Растворение различных веществ в воде может происходить в результате замещения молекул воды в каркасе льдоподобной структуры (полярные молекулы) либо в результате внедрения в полости этой структуры (неполярные молекулы). В случае молекул, имеющих как полярные, так и неполярные группы, возможны растворы внедрения с одновременным замещением молекул воды в ближнем окружении полярными группами. Кроме льдоподобных структур, в растворах могут также образовываться структуры типа додекаэдрических, диаметр полостей которых в два-три раза больше диаметра молекулы воды [18]. Такие структуры, отсутствующие в чистой воде, могут существовать только в том случае, если диаметры мо-

---

\* / Именно влиянием межмолекулярной структуры растворителя Томилла и Мериаллио [13] объяснили найденную зависимость константы скорости щелочного гидролиза этил- и изопропилбензолсульфоната от содержания воды в водном диоксиде.

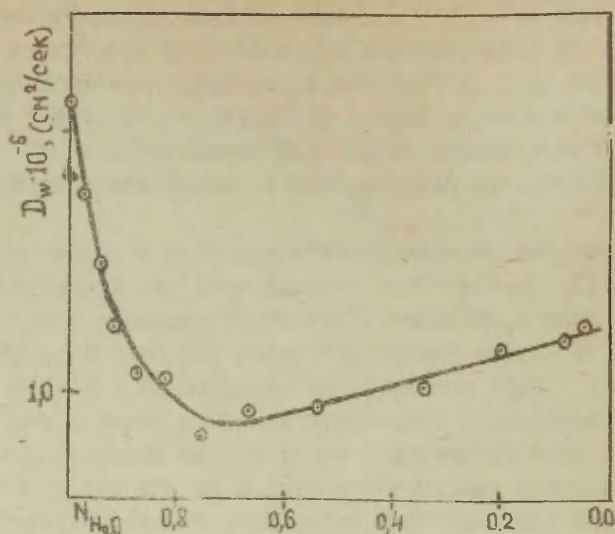


Рис. 7. Зависимость коэффициентов самодиффузии воды ( $D_w$ ) в водном диоксане ( $22^\circ$ ) от содержания воды в смеси.

лекул растворенных веществ достаточно хорошо соответствуют диаметрам полостей.

Изучение различных свойств водных растворов, в частности подвижности молекул воды (измерение коэффициентов самодиффузии), может дать ценные сведения о структуре растворов. Естественно ожидать, что в случае растворов внедрения при малых концентрациях растворенного вещества образуются структуры, полости которых заняты молекулами растворенного вещества. Это будет приводить к уменьшению подвижности молекул воды в системе до тех пор, пока не образуется максимально возможное число структур, т.е. когда большинство молекул воды занято в постройках. При такой концентрации растворенного вещества наблюдается минимум коэффициента самодиффузии, как и ряда других термодинамических свойств водных растворов. Дальнейшее увеличение концентрации растворенного вещества приводит к частичному

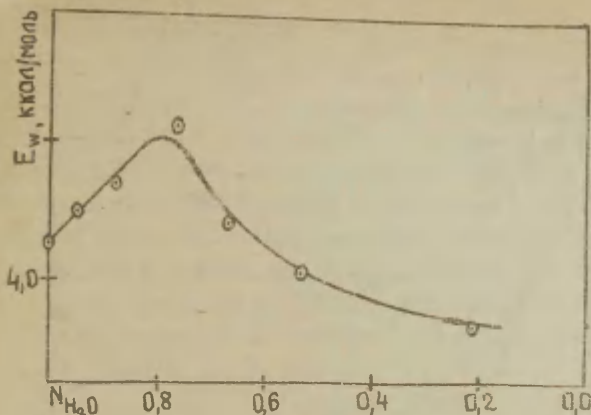


Рис.8. Зависимость энергии активации самодиффузии ( $E_w$ ) в водном диоксане от содержания воды в смеси.

разрушению ранее образованных построек из молекул воды. При этом наблюдается увеличение коэффициента самодиффузии.

Водные растворы диоксана следует отнести к растворам внедрения, так как молекула диоксана может размещаться в полости додекаэдрической структуры. На концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии  $\frac{D}{D_0}$  наблюдается минимум в районе мольной доли воды равной 0.8 (рис.7). Аналогичные результаты получены для водных растворов ацетона [19,20] и спиртов [21]. При таком составе раствора на одну молекулу растворенного вещества приходится четыре молекулы воды, что соответствует окружению молекулы растворенного вещества 17 — 20 молекулами воды. Это находится в согласии с тем, что при исследовании замороженных водных растворов ацетона и этанола было обнаружено образование их кристаллогидратов с 17 моле-

---

\* / Авторы выражают благодарность В.В.Кисельнику за помощь в проведении данных измерений.

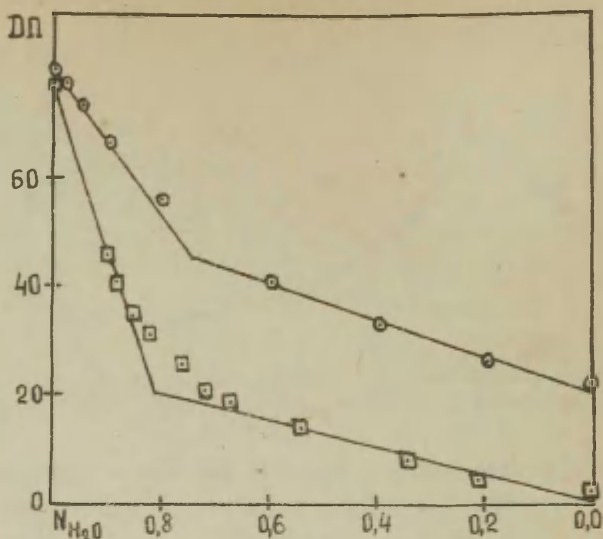


Рис.9. Зависимость диэлектрической постоянной ( ДП ) водных растворов ацетона и диоксана от состава раствора. (○) — диоксан-вода, 25° (данные настоящей работы); (□) — ацетон-вода, 20° (данные работы [25]).

кулами воды [22,23]. Таким образом, полученные нами результаты соответствуют тому, что в водных растворах диоксана также образуются структуры типа додекаэдрических.

Из самых тривиальных рассуждений следует, что с увеличением числа структур в растворе энергия активации самодиффузии должна возрастать. Для водных растворов диоксана энергия активации самодиффузии  $\ddagger$  (рис.8) проходит через максимум при той же самой концентрации воды в смешанном растворителе, при которой наблюдается минимум ко-

---

$\ddagger$ / Энергия активации здесь вычислена, как указано в [19].

эффициента самодиффузии. Аналогичная картина наблюдается для водных растворов ацетона [19]. Увеличение энергии активации самодиффузии с одновременным уменьшением коэффициента самодиффузии можно связать с понятием "стабилизация" структуры смешанного растворителя [24]. В случае экстремальных значений энергии активации и коэффициента самодиффузии имеет место максимальная стабилизация структуры водного раствора. В этой же области наблюдается и максимум диэлектрической релаксации водно-ацетоновых растворов [25]. Подобным же образом ведут себя теплоты смешения диоксана с водой [26].

Особенно интересной здесь, нам кажется, является зависимость диэлектрической постоянной растворов диоксан — вода<sup>ж/</sup> и ацетон — вода от мольной доли воды в растворе (рис. 9). Из этого рисунка видно, что при мольной доле воды, приблизительно равной 0.8, на обоих графиках наблюдается резкий излом<sup>жж/</sup>. Данная зависимость диэлектрической постоянной от состава раствора вместе с аналогичной зависимостью реакционной способности арилсульфогалогенидов

---

<sup>ж/</sup> Авторы выражают благодарность В. Г. Пицуге за оказанную помощь при измерении диэлектрической постоянной водно-диоксановых растворов.

<sup>жж/</sup> Следует отметить, что на физических характеристиках (рис. 7–9) влияние межмолекулярной структуры водных растворов сказывается более резко, чем на кинетических данных. Это, очевидно, связано с тем, что в первом случае измеряются непосредственно величины, характеризующие сам растворитель. В случае же химических исследований структура растворителя проявляется опосредствованно путем влияния на скорость реакции.



(рис. 3-6), очевидно, может объяснить линейную зависимость между  $\lg k$  гидролиза бензолсульфохлоридов в водном диоксане и диэлектрической постоянной, найденную Дженкинсом и Хэмбли [8].

Таким образом, на основании имеющихся данных можно предположить, что наличие излома на графиках зависимости реакционной способности арилсульфогалогенидов от состава растворителя связано с изменением внутренней структуры растворителя.

### ВЫВОДЫ.

1. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика гидролиза п-толуолсульфохлорида и п-толуолсульфобрида в смесях диоксана с водой.

2. Найдено, что на графике зависимости реакционной способности от состава растворителя наблюдается излом при мольной доле воды, приблизительно равной 0.8. Последнее наблюдается и в случае аналогичных реакций других арилсульфогалогенидов в различных растворителях.

3. Положение излома практически не зависит от структуры арилсульфогалогенида, т.е. не может объясняться изменением механизма реакции.

4. Высказано предположение, что найденный излом на зависимости реакционной способности арилсульфогалогенидов от состава растворителя обусловлен межмолекулярной структурой водных растворов.

5. Предполагается, что в водных растворах диоксана образуются структуры типа додекаэдрических.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 36, 1517 (1966).
2. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.А.Савелова, Укр.хим.ж., 33, 57 (1967).
3. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, А.М.Боровенский, Реакц.спосбн.орг.соед., 3, вып.2, 93 (1966).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 33, 1059 (1963).

5. Лабораторная техника органической химии, „Мир“, М., 602 (1966).
6. В.М.Маремляз, В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соед., I, вып.2, 85 (1964).
7. Ю.В.Линник, Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, Физматгиз, М., (1958).
8. F.Jenkins, A.Nambly, Austr.J.Chem., 14, 190 (1961).
9. Р.В.Визгерт, Успехи химии, 32, 3 (1963).
10. И.В.Матяш, А.И.Торяник, В.И.Яшкичев, ЖСХ, 5, 777 (1964).
11. М.И.Шахпаров, Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей, Изд. МГУ, М., (1963).
12. В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соед., I, вып.1, 128 (1964).
13. E.Torrmila, E.Merikallio, Suomen Kemistilehti, B 26, 79 (1953).
14. О.Я.Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд.АН СССР, М., (1957).
15. О.Я.Самойлов, Т.А.Носова, ЖСХ, 6, 798 (1965).
16. G.Nemethy, H.Scheraga, J.Chem.Phys., 36, 3382 (1962).
17. M.Danford, H.Levy, J.Amer.Chem.Soc., 84, 3965 (1962).
18. Г.Г.Маленков, ЖСХ, 7, 331 (1966).
19. И.В.Матяш, А.И.Торяник, В.В.Кисельник, ЖСХ, 8, 356 (1967).
20. Ю.И.Неронов, Г.М.Драбкин, ЖСХ, 7, 662 (1966).
21. К.А.Валиев, М.И.Емельянов, ЖСХ, 5, 7 (1964).
22. G.Wilson, D.Davidson, Can.J.Chem., 41, 264 (1963).
23. A.Potts, D.Davidson, J.Phys.Chem., 69, 996 (1965).
24. З.И.Григорович, О.Я.Самойлов, ЖСХ, 3, 464 (1962).
25. М.И.Шахпаров, Я.Ю.Ахадов, ЖСХ, 6, 21 (1965).
26. Н.Н.Феодосьев, О.А.Осипов, Г.К.Морозова, ЖОХ, 24, 1540 (1954).

SOLVENT INFLUENCE on SOLVOLYSIS RATES of  
HALOIDANHYDRIDES of ARYLSULPHONIC ACIDS.

A.F.Popov, V.I.Tokarev, L.M.Litvinenko, A.I.Torianik.

Donetsk State University

Donetsk Branch of the Institute of Physical Chemistry  
named L.V.Pisarzevsky, Academy of Sciences of the Uk-  
raine S.S.R.

Donetsk Physico-Technical Institute, Academy of  
Sciences of the Ukraine S.S.R.

Received July 9, 1967.

SUMMARY.

The kinetics of the neutral hydrolysis of p-toluene-  
sulphonyl halides in mixed solvents has been studied by  
the spectrophotometrical method /see Tables I-3 and Figs.  
I and 2/.

Comparison of p-toluenesulphonyl chloride hydrolysis  
rate  $\lg k$  with the solvent composition shows that the li-  
near dependence /2/ isn't kept in this case. In the dia-  
gram /Fig.3/ there are bends when  $N_{H_2O} \approx 0.8$  and  $N_{H_2O} \approx 0.3$ .  
An analogous picture is observed in the case of p- tolu-  
eneulphonyl bromide /Fig.4/. Bend presence at  $N_{H_2O} \approx 0.8$   
can't be caused by the supposed<sup>89</sup> change of the reaction  
mechanism with the solvent polarity change because the  
position of the said bend doesn't depend on the nature  
of aryl sulphonyl halide and the polarity of the second  
component of the mixed solvent /Figs. 3-6/.

Bend presence at  $N_{H_2O} \approx 0.8$  can be connected only with  
the solvent inner structure change. One of the important me-  
thods of information obtaining concerning the structure  
of organic solvents mixtures with water is the measure-  
ment of self-diffusion coefficients. Fig.7 shows the de-  
pendence of the water self- diffusion coefficient in

aqueous dioxan on the water content in the mixture. Minimum in diagram when  $N_{H_2O} \approx 0.8$  indicates that in dioxan aqueous solutions there are formed structures of a dodecahedron type. Maximum of self-diffusion activation energy /Fig.8/ at the same water concentration for which self-diffusion coefficient minimum is observed witnesses that at the given water concentration the maximum stabilisation of aqueous solution structure takes place.

It is of interest the dependence of dielectrical constant of acetone and dioxane aqueous solutions on water content /Fig.9/, where there is also observed a sharp bend when  $N_{H_2O} \approx 0.8$ . Such a dependence together with analogous dependence of aryl sulphonyl halides reactivity /Fig.3-6/ seems to explain the linear dependence between  $\lg k$  and the dielectrical constant found by Jenkins and Hambly<sup>8</sup> for hydrolysis of substituted benzene sulphonyl chlorides in aqueous dioxan.

Therefore all data obtained show that the bend when  $N_{H_2O} \approx 0.8$  in the diagrams in coordinates  $\lg k - N_{H_2O}$  speaks about substantial effect of solvent intermolecular structure on the rate of aryl sulphonyl halides solvolysis in this solvent.

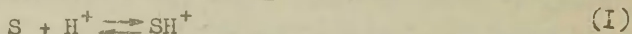
# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ И ГИДРАТАЦИИ ХЛОРАЦЕТОНА

Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Л.Э.-И. Эррелине

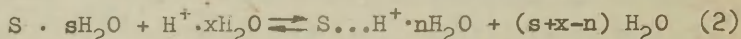
Тартуский госуниверситет, лаборатория химической  
кинетики и катализа  
г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 14 сент. 1967 г.

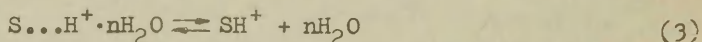
Основность алифатических кетонов изучалась многими авторами <sup>1-11</sup>. В работах <sup>1-5</sup> кетоны рассматриваются как типичные гамметовские индикаторы, протонизирующиеся в водных растворах серной кислоты по схеме Бренстеда:



Наряду с этим существует также и другая точка зрения, <sup>7-13</sup>, согласно которой в водных растворах серной кислоты кетоны образуют продукт присоединения с гидратированными протонами:



Равновесие (2) сдвинуто вправо уже в 10+15%-ом растворе серной кислоты <sup>8</sup>. Согласно этой точке зрения <sup>7-13</sup> наблюдаемые в крепких растворах серной кислоты значительные изменения в ультрафиолетовых спектрах кетонов отражают не равновесие (1), а процесс гидратации частиц  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$  (2), обусловленный резким падением активности воды в этих условиях:



Основность галогенкетонaв еще не изучена <sup>5,13</sup>. Настоящее сообщение посвящено результатам исследования основности хлорацетона методами криоскопии, кондуктометрии <sup>14,15</sup> и спектрофотометрии в ультрафиолете.



## Экспериментальная часть

Хлорацетон— был синтезирован из ацетона и хлора в газовой фазе (катализатор: активированный уголь). Сырой продукт очищался двукратной вакуумной ректификацией. Для измерений использовалась фракция, кипящая при  $59,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (83 мм ртутн),  $n_D^{20} = 1,4352$  и  $d_4^{20} = 1,1740$ .

Серная кислота "хч" использовалась без дальнейшей очистки.  $100,0 \pm 0,1\%$ -ная серная кислота приготавливалась путем прибавления к  $53\%$ -ному олеуму "ч.д.а." концентрированной серной кислоты "х.ч." до прекращения выделения паров  $\text{SO}_2$  ("белого дыма"). Точная концентрация полученной кислоты установилась криоскопическим методом<sup>16-19</sup>.

Вода двукратной дистилляции использовалась для приготовления водных растворов серной кислоты.

Криоскопические измерения проводились на простом герметичном приборе, снабженном термометром Бекмана. Каждый криоскопический эксперимент сводился к регистрации кривых охлаждения до и после прибавления к  $100,0 \pm 0,1\%$ -ной серной кислоты (около 70 г) небольших добавок хлорацетона (от 100 до 450 мг). Температуры плавления  $100,0 \pm 0,1\%$ -ной серной кислоты и раствора хлорацетона в ней вычислялись из соответствующих кривых охлаждения по стандартной методике<sup>16</sup>. Число ионов, образующихся из каждой молекулы хлорацетона, определялось согласно работам Гиллеспи<sup>17-19</sup>. Из пяти независимых определений получено среднее значение  $\nu + \sigma_{\nu} \cdot t_{5\%}^{(4)} = 2,18 \pm 0,53\%$

Кондуктометрическая методика и использованная аппаратура для исследования протонизации электронеутральных органических оснований<sup>14,15</sup> в водных растворах минеральных кислот описаны в работах<sup>14,15</sup>. Влияние кетона на электропроводность раствора кислоты характеризовалось величиной

$$y = \frac{1}{[S]_0} (x_1 - x_2) \quad (4)$$

$x_1^{(4)} t_{5\%}^{(4)}$  — фактор Стюдента<sup>26</sup>.

где  $[S]$  - концентрация прибавленного кетона (моль/л);  $\alpha_1$  - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление кетоном  $S$  равносильно разбавлению эквивалентным количеством воды;  $\alpha_2$  - экспериментальное значение удельной электропроводности раствора. В сообщении<sup>14</sup> показано, что

$$y = \frac{h_0}{h_0 + K} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}) \quad (5)$$

где,  $h_0$  - кислотность раствора;  $K$  - константа основности;  $\lambda_{H_3O^+}$  и  $\lambda_{SH^+}$  - эквивалентные электропроводности ионов

$H_3O^+$  и  $SH^+$  соответственно. На рис. I приведена зависимость  $\lg y$  от функции кислотности  $H_0$  при темп.  $20^\circ C$ . Из указанной зависимости  $\lg y$  от  $H_0$  вычислялось значение  $pK$  хлорацетона по (5):  $pK \pm \sigma_{pK}^{(6)} = -0,50 \pm 0,10$ . Выбор функции кислот-

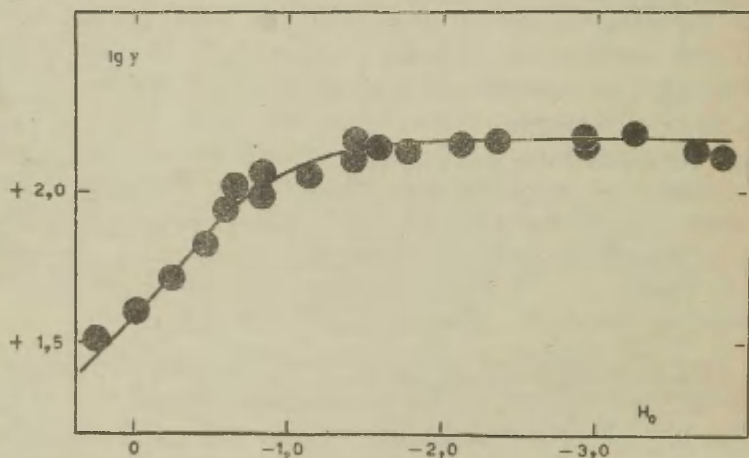


Рис. I. Зависимость значений  $\lg y$  (4) от функции кислотности Гамметта  $H_0$ .

ности в данном случае не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численное значение  $pK$ , так в разбавленных растворах кислоты, где проводились вычисления  $pK$ , значения всех функций кислотности практически совпадают <sup>5</sup>.

Ультрафиолетовые спектры поглощения хлорацетона в водных растворах серной кислоты измерялись на спектрофотометре СФ-4 при темп.  $15,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$  (толщина слоя раствора 1 см). Все растворы хлорацетона приготавливались весовым методом непосредственно перед измерениями. В растворах, содержащих от 9 до 71 вес.% серной кислоты, наблюдались изменения спектра поглощения хлорацетона во времени. Для этих растворов кислоты регистрировались значения оптической плотности раствора ( $D$ ) во времени  $\tau$  (при разных длинах волн). Экстраполированием полученных зависимостей  $D_\lambda$  от  $\tau$  до  $\tau = 0$  определялись значения  $D_{0,\lambda}$ , по которым вычислялись соответствующие значения молярного коэффициента поглощения хлорацетона в момент приготовления раствора (см. рис. 2). Спектры хлорацетона в растворах, содержащих от 9 до 71 вес.% серной кислоты, стабилизировались, когда с момента приготовления раствора прошло несколько часов. Спектры поглощения растворов хлорацетона, выдержанных около 20 часов, показаны на рис. 3. Для уточнения характера процессов, вызывающих описанные изменения в спектрах поглощения хлорацетона, выдержанные около 24 часов растворы хлорацетона в среде от 9 до 71%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  трижды экстрагировались хлороформом <sup>20</sup>. Полученные вытяжки анализировались методом газо-жидкостной хроматографии. На хроматограммах обнаружены только пики хлороформа и хлорацетона. Точно такая же картина наблюдалась при анализе хлороформной вытяжки, полученной экстрагированием раствора хлорацетона в 100% серной кислоте через час после приготовления раствора. Разбавленные растворы хлорацетона в 16%-ной серной кислоте, выдержанные при  $18^\circ\text{C}$  около 24 часов, анализировались также на ионы хлора путем прибавления к ним нитрата серебра. Ионов хлора обнаружить не удалось.

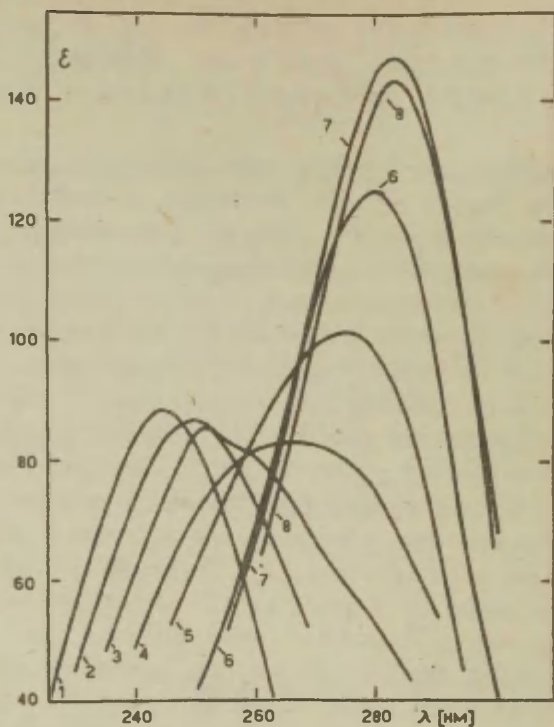


Рис. 2. Спектры поглощения хлорацетона в системе вода-серная кислота в момент прибавления хлорацетона: 1- 0%, 2- 42,3%, 3- 50,7%, 4- 56,2%, 5- 60,5%, 6- 71,1%, 7- 91,9%, 8- 99,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

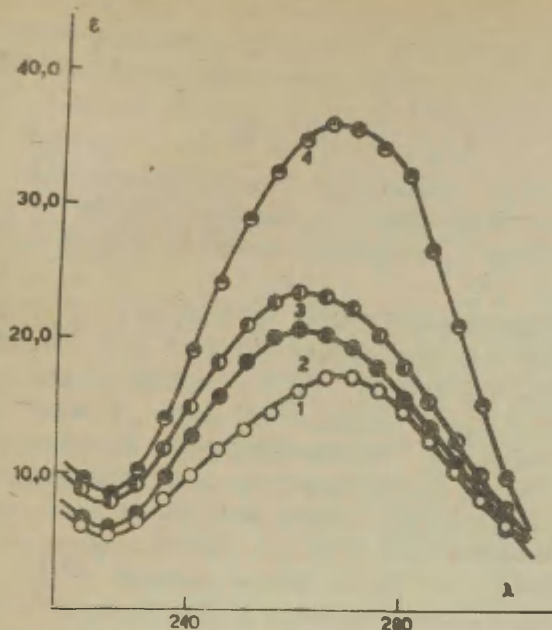


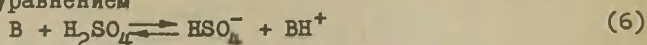
Рис. 3. Спектры поглощения хлорацетона в водных растворах серной кислоты, содержащих от 15,5 до 56,0%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Спектры сняты через сутки после прибавления хлорацетона к раствору серной кислоты.  
1- 15,5%, 2- 34,2%, 3- 42,1%, 4- 56,0%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### Обсуждение результатов

Небольшие примеси хлорацетона (до 0,07 моль/л) в 97-100%-ной серной кислоте устойчивы при 15°C в течении около часа. Такой вывод вытекает из сопоставлении результатов спектрофотометрии и газохроматографического анализа (см. экспериментальную часть). Это позволило применить криоскопию для исследования хлорацетона в 100%-ной серной кислоте. Методом криоскопии установлено, что число ионов, образующихся из



каждой молекулы хлорацетона в 100%-ной серной кислоте, в первом приближении равняется двум (см. экспериментальную часть). Следовательно, ионизацию хлорацетона в серной кислоте можно представить уравнением



Такого поведения хлорацетона в серной кислоте можно было и ожидать, поскольку ацетон <sup>17</sup>, уксусная кислота <sup>21</sup> и моноклоруксусная кислота <sup>22</sup> также ионизируются в серной кислоте по схеме (6).

В водных растворах серной кислоты получено кондуктометрическим методом для хлорацетона значение  $pK = -0,5 \pm 0,1$  (см. экспериментальную часть). Такое значение  $pK$  указывает, что в области от 8 до ~~14~~ <sup>17</sup>  $H_2SO_4$  имеет место смещение протолитического равновесия в сторону образования протонизованной формы кетона. Однако ультрафиолетовые спектры поглощения хлорацетона в этих растворах серной кислоты не перетерпевают существенных изменений (см. рис. 2). Принципиально такая же картина наблюдалась и в случае других кетонов <sup>7,8,13</sup>. Поэтому можно допустить, что аналогично другим кетонам <sup>8,13</sup>, хлорацетон образует в водных растворах, содержащих до 14%  $H_2SO_4$  комплексы с гидратированными кетонами согласно (2). Тогда полученное кондуктометрическим методом значение  $pK$  можно приравнять к величине <sup>9</sup>

$$pK = pK_{\beta} = \frac{h_0 \cdot [S \cdot nH_2O]}{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]} \quad (7)$$

характеризующей положение равновесия (2) в разбавленных растворах кислоты, где активность воды еще постоянная.

Таким путем мы пришли к выводу, что ультрафиолетовые спектры поглощения хлорацетона следует преимущественно отнести:

- 1) в области 0-8%  $H_2SO_4$  к неионизованной форме ( $S \cdot nH_2O$ ) хлорацетона
- 2) в области 14-45%  $H_2SO_4$  к комплексам типа  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$
- 3) в области 75-100%  $H_2SO_4$  к протонизованной форме  $SH^+$  хлорацетона.

Как видно из рис. 2, в спектрах поглощения хлорацетона наблюдаются существенные изменения, когда комплексы  $S...H^+ \cdot nH_2O$  переходят в протонизованную форму  $SH^+$ . Отношение I, характеризующее положение равновесия (3) в рассматриваемом растворе кислоты, может быть вычислено по уравнению

$$I = \frac{[S...H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+]} = \frac{\epsilon_{S...H^+ \cdot nH_2O} - \epsilon_x}{\epsilon_x - \epsilon_{SH^+}} \quad (8)$$

где  $\epsilon_{S...H^+ \cdot nH_2O}$ ,  $\epsilon_{SH^+}$  и  $\epsilon_x$  — молярные коэффициенты поглощения комплексов  $S...H^+ \cdot nH_2O$ , протонизованной формы  $SH^+$  и их смеси соответственно (все при одной и той же длине волны  $\lambda$ ). Численные значения указанных молярных коэффициентов поглощения, входящих в (8), определялись по зависимости  $\epsilon_\lambda$  от  $\lg a_{H_2O}$  при заданной длине волны. Использовались следующие длины волны  $\lambda$ : 240, 250, 270, 280 нм (см. рис. 4 и табл. I).

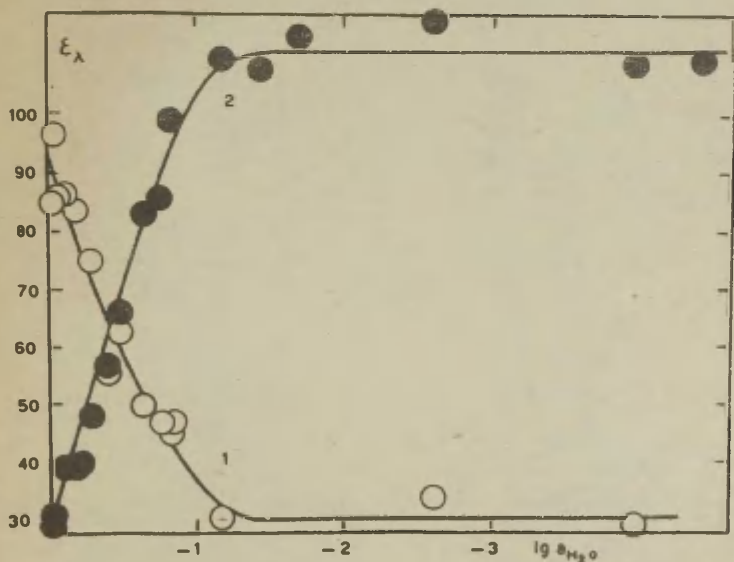


Рис. 4. Зависимость молярного коэффициента поглощения  $\epsilon_\lambda$  от  $\lg a_{H_2O}$  при 240 нм (1) и 270 нм (2).

Выбор указанных значений  $\lambda$  объясняется значительными изменениями  $\varepsilon$  при этих длинах волны в зависимости от смещения равновесия (3) (см. рис. 2). При каждой из указанных длин волны вычислялись значения  $I$  (8) в зависимости от состава системы вода-серная кислота. Эти значения  $I$  использовались для определения числа уходящих молекул воды ( $n$ ) в равновесии (3) и численного значения соответствующей константы дегидратации:

$$K_{h(n)} = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+] \cdot a_{H_2O}^n} \quad (9)$$

Для этого при каждой  $\lambda$  сопоставлялись соответствующие значения  $\lg a_{H_2O}^{23}$  и  $\lg I$  (+0,8  $\lg I$  -0,8). При всех выбранных длинах волны получены линейные зависимости между  $\lg a_{H_2O}^{23}$  и  $\lg I$ . Результаты обработки этих зависимостей методом наименьших квадратов приведены в табл. I. Функция кислотности Гамметта  $H_0$  не применена для описания зависимости  $\lg I$  хлор-ацетона от состава среды, так как  $d \lg I / dH_0 = 0,5 \pm 0,7$ .

Таблица I

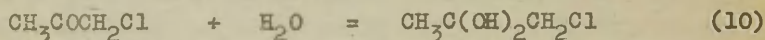
Определение параметров дегидратационного равновесия (3)

Величина	Длина волны $\lambda$				Взвешенное среднее значение $y \pm \delta y$
	240 нм	250 нм	270 нм	280 нм	
$\varepsilon_{S \dots H^+ \cdot nH_2O}$	95	92	28	10	-
$\varepsilon_{SH^+}$	30	50	111	145	-
$n \pm \sigma_n \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$2,06 \pm 0,19$	$1,77 \pm 0,09$	$2,20 \pm 0,08$	$1,61 \pm 0,16$	$1,97 \pm 0,13$
$\lg K_{h(n)} \pm \sigma_{PK} \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$0,96 \pm 0,11$	$1,26 \pm 0,07$	$1,16 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,14$	$1,18 \pm 0,05$
Коэффициент корреляции	0,9957	0,9986	0,9993	0,9924	-

Из таблицы I видно, что для хлорацетона в равновесии (3)  $n=2$ . Принимая для  $n$  значение 2,00, методом наименьших квадратов получено соответственно  $\rho_{\text{H}(2)} + \sigma_{\text{H}} = -1,25 \pm 0,04$ . Следовательно, в случае хлорацетона  $I = 1,0$  уже в примерно 56%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Интересно отметить, что для незамещенного ацетона получено  $I = 1,0$  только лишь в 81,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>7,13</sup>. Однако все известные до сих пор факты говорят о том, что замещение атома водорода на атом хлора ведет не к увеличению, а к уменьшению основности рассматриваемого основания. Поэтому можно допустить, что между ацетоном и хлорацетоном при протонизации по (3) существует некоторое принципиальное различие. Такой вывод подкрепляется также сравнением спектров поглощения протонизованных форм хлорацетона с одной стороны и незамещенных алифатических кетонов с другой стороны<sup>1</sup>. Последние характеризуются исчезновением в концентрированной серной кислоте максимума поглощения карбонильной группы около 260–280 нм без появления какого-либо нового максимума в области  $\lambda > 230$  нм. Иная картина наблюдается в случае хлорацетона: в концентрированной серной кислоте максимум поглощения карбонильной группы при 245 нм, наблюдаемый в воде, не исчезает, а как будто-бы перемещается к длине волны около 280 нм (см. рис. 2). При этом молярный коэффициент поглощения в максимуме растет. Нам кажется, что вышеописанные факты свидетельствуют о присоединении протона при протонизации хлорацетона по (3) не к атому кислорода, а к атому хлора. Этим легко объясняется максимум поглощения протонизованной формы хлорацетона ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl} \cdot \text{H}^+$ ). Следует подчеркнуть, что экспериментальный материал настоящей работы не позволяет определить место локализации протона в комплексе  $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В экспериментальной части работы показано, что разбавленные растворы хлорацетона в водной серной кислоте не подвергаются необратимым превращениям (реакции конденсации и т. д.). Но с другой стороны обнаружено, что в 9–71%-ной серной кислоте спектр поглощения хлорацетона меняется во времени в течении нескольких часов. В первом приближении это явление сводится к пропорциональному снижению интенсивности поглощения ( $\varepsilon_\lambda$ ) в интервале 230–300 нм; следует только

добавить, что в растворах, содержащих до 45%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдалось также смещение максимума поглощения к более длинным волнам на 10–20 нм (см. рис. 2 и 3). Поэтому весьма разумно допустить, что отмеченные изменения в спектре поглощения хлорацетона обусловлены реакцией гидратации карбонильной группы:



Сравнивая численные значения молярных коэффициентов поглощения хлорацетона в момент приготовления раствора ( $\epsilon_0$ ) и после установления равновесия (IO), т. е. примерно через сутки после приготовления раствора ( $\epsilon_\infty$ ), можно оценить численное значение константы равновесия (IO).

$$K_d = \frac{[\text{>CO}] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{>C(OH)}_2]} \quad (11)$$

Для вычисления численного значения  $K_d$  мы пренебрегли смещением максимума поглощения хлорацетона при его гидратации и принимали, что

$$\epsilon_{\infty(\text{макс.})} = x \epsilon_{0(\text{макс.})} = \frac{[\text{>CO}] \epsilon_{0(\text{макс.})}}{[\text{>CO}] + [\text{>C(OH)}_2]} \quad (12)$$

где  $x$  – доля негидратированного кетона после установления равновесия (IO), а  $\epsilon_{0(\text{макс.})}$  и  $\epsilon_{\infty(\text{макс.})}$  – значения  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  в соответствующих максимумах поглощения.

Объединяя (II) и (I2), получаем

$$K_d = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{\epsilon_{0(\text{макс.})}}{\epsilon_{\infty(\text{макс.})}} - 1} \quad (13)$$

Вычисленные из наших данных значения  $K_d$  (I3) приведены в таблице 2.



Таблица 2

Значения константы гидратации карбонильной группы хлорацетона  $K_d$  (I3) в водных растворах серной кислоты при 15°C.

Вес. % $H_2SO_4$	В момент приготовления раствора		После установления равновесия (I0)		Актив-ность воды $a_{H_2O}$	Значения $K_d$ (I3)	
	$\varepsilon_0(\text{макс.})$	$\lambda_0(\text{макс.})$	$\varepsilon_\infty(\text{макс.})$	$\lambda_\infty(\text{макс.})$		в шкале мольных долей $K_{d(N)}$	в шкале молярностей $K_{d(M)}$
15,6	102,0	245	17,3	265	0,753	0,15	8,5
34,8	90,5	245	20,8	260	0,675	0,20	11,1
42,3	87,2	250	23,7	260	0,515	0,19	10,7
56,2	83,5	265	36,7	265	0,230	0,18	10,0
Среднее значение						0,18	10,0

Белл и Макдугал получили в воде для хлорацетона значение  $K_{d(N)} = 1,60$  при 25°C<sup>24</sup>. При этом они приравнивали  $\varepsilon_0(\text{макс.})$  к соответствующему максимальному значению  $\varepsilon$  хлорацетона в циклогексане. Методом ЯМР получено для хлорацетона в воде  $K_{d(N)} = 9,1 \pm 0,9$ <sup>25</sup>. Авторы последней работы приступили к измерениям уже через несколько минут после приготовления раствора хлорацетона в воде. За такой короткий промежуток времени реакция гидратации хлорацетона вряд ли доходит до равновесного состояния, чем объясняется полученное ими значение  $K_{d(N)}$ .

### В ы в о д ы

1. В 100, 0 + 0,1%-ной серной кислоте хлорацетон протонируется по уравнению (6).
2. Хлорацетон ведет себя в водной серной кислоте как типичное карбонильное соединение, т. е. при невысоких концентрациях кислоты образует комплексы  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$ , постепенно дегидратирующиеся по мере роста концентраций кислоты до частиц  $SH^+$ .

3. Кондуктометрическим методом определена константа комплексообразования хлорацетона в водной серной кислоте при 20°C:

$$pK_{\beta s} \pm \sigma_{pK_{\beta s}} \cdot t^{(6)}_{5\%} = -0,50 \pm 0,10.$$

4. По ультрафиолетовым спектрам поглощения определены параметры равновесия дегидратации комплексов  $S...H^+ \cdot nH_2O$  (3): число последних уходящих молекул воды

$$n=2 \text{ и } pK_{h(2)} \pm \sigma_{pK_{h(2)}} = -1,25 \pm 0,04.$$

5. Полученный экспериментальный материал говорит в пользу того, что протон присоединяется по (3) к молекуле хлорацетона не к атому кислорода, а к атому хлора.
6. Изучена равновесная гидратация карбонильной группы хлорацетона (IO) в водной серной кислоте. Определено численное значение соответствующей константы равновесия  $K_d(M) = 10,0$ .

Авторы выражают глубокую благодарность В. Пяллину за предоставление необходимого для выполнения этой работы количества хлорацетона.

## Л и т е р а т у р а

1. H.J.Campbell, J.T.Edward, Can. J. Chem. 38, 2109, 1960.
2. N.C.Deno, M.J.Wisotsky, J. Am. Chem. Soc. 85, 1735, 1963.
3. W.Gordy, S.Stanford, J. Chem. Phys. 8, 175, 1940.
4. S.Nagakura, A.Minegishi, K.Stanfield, J. Am. Chem. Soc. 79, 1033, 1957.
5. E.M.Arnett, Progress in Physical Organic Chemistry (R.Taft, S.Cohen and A.Streitwieser, eds.) J.Wiley (Interscience Publishers) N.Y.London, 1963.
6. C.F.Wells, Trans. Faraday Soc. 63, № 529, 147, 1967.
7. Ю.Л.Халдна, Исследование основности ацетона, Канд. дисс. Тартуский госуниверситет, 1962.
8. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского гос. ун-та, Тарту, 3, вып. 2(8), 187, 1966.
9. Ю.Л.Халдна, Р.К.Просс, Журнал физ. химии, 38, 2807, 1964.
10. Ю.Халдна, Л.Плоом, А.Маароос, Ученые зап. Тартуского гос-университета, 127, 65, 1962.
11. Ю.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып. I(7), 143, 1966.
12. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений. Изд. Тартуского госуниверситета. Тарту, I, вып. I(I), 184, 1964.
13. V.A.Palm, Ü.L.Haldna, A.J.Talvik, The Chemistry of Carbonyl Group, Ed. by S.Patai, J.Wiley, (Interscience Publishers), London, N.Y., Sydney, 421, 1966.
14. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, ДАН СССР, 135, 667, 1960.
15. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений. Изд. Тартуского госуниверситета. Тарту, 3, вып. 4(10), 110, 1966.
16. Губен-Бейль, Методы органической химии, 2, ГХИ, Москва, 1963.
17. R.J.Gillespie, E.D.Hughes, C.K.IngoId, J. Chem. Soc. 1950. 2473.

18. R.J.Gillespie, J. Chem.Soc. 1954, 1851.
19. S.J.Bass, R.J.Gillespie, J. Chem. Soc., 1960, 814.
20. K.Yates, W.V.Wright, Can. J. Chem. 41, 2882, 1963.
21. Sumie Hoshino, Haruo Hosoya, Saburo Nagakura, Can. J. Chem. 44, 1961, 1966.
22. M.Idler, J. Chem. Soc., 1965, 4300.
23. W.F.Giaque, E.W.Hornung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62, 1960.
24. R.P.Bell, A.O.McDougall, Trans. Faraday Soc. 56, 1281, 1960.
25. P.Greenzaid, Z.Luz, D.Samuel, J. Am. Chem. Soc. 89, 748, 1967.
26. В.В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, Москва, 1960.

УДК 547. 28: 54I. I32. 3: 542, 8

## Chloroacetone in Sulfuric Acid-Water Mixtures

Ü.L. Haldna, H.J. Kuura,  
L.E.-J. Erreline

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 14, 1967.

### Summary

Ultraviolet spectra and gaschromatography have been used for an examination of the stability of small amounts of chloroacetone in sulfuric acid-water mixtures. Even in concentrated sulfuric acid chloroacetone has been found to be stable at least during an hour. Therefore it is possible to use the cryoscopic method for a study of the ionization of chloroacetone in  $100,0 \pm 0,1\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . It was concluded from Gillespie's <sup>17,19</sup>  $\nu$  value 2,18, determined by us that in 100% sulfuric acid chloroacetone is fully protonated according to eq. (6) in Russian text.

UV spectra of chloroacetone in sulfuric acid-water mixtures have been measured. These spectra at the moment of adding of chloroacetone to acid solution are shown in Fig. 2. In solutions containing 9-71%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by weight, a slow decrease in optical density values in time has been observed immediately after adding chloroacetone. During the next day no changes in spectra of these solutions of chloroacetone have been detected. Some examples of these stabilized spectra are presented in Fig. 3. It is evident that observed changes in UV spectra of chloroacetone are due to the hydration of carbonyl group of chloroacetone (according to eq. 10 in Russian text). The value of the respective equilibrium constant  $K_d(11)$ , (13) has been calculated from ultraviolet spectra at different acid concentrations (see Table 2 in Russian text).



The conductometric method<sup>14,15</sup> has lead for chloroacetone to a pK value about - 0,5 (eq. 5 and Fig. 1). By analogy with other ketones<sup>8,13</sup> this result can be explained by assuming a formation of complexes  $S...H^+nH_2O$  (eq. (2) in Russian text). Then the conductometric pK value can be set equal to the  $pK_{\beta s}$  (7) value. According to the UV spectra (Fig. 2) the dehydration of complexes  $S...H^+nH_2O$  (eq. (3)) occurs in 50-60%  $H_2SO_4$ . The logarithm of the ionization ratio I (8), calculated from ultraviolet spectra, has been correlated with  $lg a_{H_2O}$  and thoroughly formally with Hammett's  $H_o$  scale. In the last case  $d lg I/dH_o = 0,5 + 0,7$  which is physically meaningless. So the number of water molecules (n), involved into eq. (3), seems to be about 2 (Table 1 in Russian text). Dehydration constant  $pK_{h(2)} = - 1,25$  (9) has been calculated by least squares, taking  $n=2,00$ . This means, that for chloroacetone  $I=1$  in about 56%  $H_2SO_4$  by weight. Unsubstituted aliphatic ketones (including acetone) have  $I=1$  in more concentrated  $H_2SO_4$  solutions<sup>13</sup>. Besides that the shapes of spectra of acetone and chloroacetone in concentrated  $H_2SO_4$  are quite different: in the case of protonated chloroacetone the maximum of carbonyl group at 240-280 m doesn't disappear (see Fig. 2). One may assume, that the both discrepancies are due to the different site of protonation of acetone and chloroacetone: the last compound is probably protonated on the chlorine atom (eq. (10)).

### ИСПРАВЛЕНИЕ ОШИБКИ

В статье Л.М. Литвиненко и В.А. Дадали "Кинетика реакции арилсульфогалогенидов с ароматическими аминами в нитробензоле", опубликованной в т. IУ № 2(12), стр. 258 - 274 (1967) настоящего сборника, по вине редакции перепутаны страницы:

#### Порядковые № страниц

напечатано	должно быть
261	260
260	261
263	262
262	263

Редколлегия.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том IV, вып. 3(13)  
Сентябрь 1967

На русском и английском языках  
Тартуский государственный университет  
ЗССР, г. Тарту, ул. Ёликооли, 18

Ответственный редактор В.А. Палы  
Корректор А.А. Зайцева

Ротапринт ТГУ 1967. Сдано в печать 2/X 1967 г. Печ.  
листов 17, (условных 15,5). Учетн.-издат. листов 14,92.

Тираж 800 экз. Бумага 30 x 42.

МВ 07052. Заказ № 517

Цена 1 руб.

Цена 1 руб.